

Synthese und Struktur von assoziiertem μ -Phosphinodiboran und von phosphorsubstituierten Derivaten*

Von

H. Hofstötter und E. Mayer

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität
Innsbruck, Österreich

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 30. April 1974)

Synthesis and Structure of Associated μ -Phosphinodiborane and of Derivatives Substituted on Phosphorus

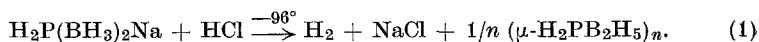
Associated μ -phosphinodiborane, $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$, is formed in the reaction of $\text{H}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2\text{Na}$ with HCl in diethyl ether solution at -96°C . The formation of B-H-B bridges is demonstrated by IR and $^{11}\text{B-NMR}$ spectra. $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ decomposes thermally to diborane and polymeric phosphinoborane analogous to $\mu\text{-H}_2\text{NB}_2\text{H}_5$. Other phosphorus substituted μ -phosphinodiboranes associated via B-H-B bridges are formed in the reaction of the salts $(\text{CH}_3)_2\text{PH}(\text{BH}_3)_2\text{Li}$, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{BH}_3)_2\text{Li}$, and *Ph* $\text{PH}(\text{BH}_3)_2\text{Li}$ with HCl .

Vor kurzem berichteten wir über die Darstellung von μ -Phosphinodiboran¹. Der Strukturbeweis beruhte auf der Interpretation des $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrums. In weiteren Untersuchungen stellten wir fest, daß $\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5$ über B-H-B -Brücken assoziiert ist [im folgenden als $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ bezeichnet]. Derartige Assoziate wurden bisher weder bei μ -Aminodiboran und seinen Derivaten noch bei μ -Mercaptodiboran beobachtet. Über die Eigenschaften und Spektren dieses $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ und einiger am Phosphor substituierter Derivate wird in dieser Arbeit berichtet.

Ergebnisse

Darstellung und Eigenschaften

$(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ wird bei der Reaktion von $\text{H}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2\text{Na}$ mit HCl in Diäthyläther bei -96°C gebildet:

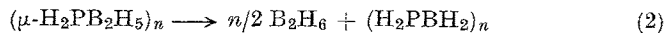


* Herrn Professor Dr. E. Hayek zum 70. Geburtstag gewidmet.

Die Reaktion von an Bor deuteriertem $\text{H}_2\text{P}(\text{BD}_3)_2\text{Na}$ mit DCl gibt als gasförmiges Hauptprodukt D_2 (82%) mit etwas HD (18%). Das Salz $\text{H}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2\text{Na}$ reagiert bei den angegebenen Reaktionsbedingungen mit HCl im Verhältnis 1:1, was sich durch den quantitativen Umsatz an eingesetztem $\text{H}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2\text{Na}$ und durch die Bestimmung des bei der Reaktion entstandenen H_2 (90 bis 100%, bez. auf eingesetztes HCl) beweisen läßt. NaCl wurde durch Filtration bei -96° von dem in Et_2O gut löslichen $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ abgetrennt und identifiziert. Durch eine Fraktionierung von Et_2O bei der tiefstmöglichen Temperatur (-63°) wurde sichergestellt, daß bei Reaktion (1) weder B_2H_6 noch PH_3 gebildet wurden. Auch monomeres $\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5$ konnte nicht isoliert werden. Nach Abpumpen von Et_2O bei -63° bleibt $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ als glasiger, farbloser Rückstand zurück, welcher bei -10° im dynamischen Vakuum nicht flüchtig ist. Die Substanz zeigt auch nach mehrwöchiger Lagerung bei -30° keine Tendenz zur Kristallisation. Sie ist wieder löslich in Et_2O , falls die Temperatur nicht über -10° erhöht wird, jedoch unlöslich in n-Hexan. Mit Aceton oder Spuren Wasser tritt lebhaftere Zersetzung unter Entwicklung von B_2H_6 und H_2 ein.

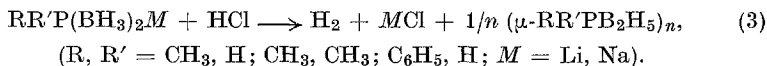
Die Bildung von B—H—B-Brücken in $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ erfolgt nur, falls die Reaktion langsam bei möglichst tiefen Temperaturen (-96°) durchgeführt wird. Bereits bei -63° verläuft die Reaktion sehr rasch, vermutlich mit einer von 1:1 abweichenden Stöchiometrie, und es werden keine B—H—B-Brücken gebildet. Dies läßt sich am Fehlen der B—H—B-Valenzschwingung bei 2000 cm^{-1} erkennen.

Wird $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ über -10° erwärmt, so zersetzt es sich unter B_2H_6 -Entwicklung und Bildung eines farblosen, amorphen Rückstandes, dessen IR-Spektrum bei 2400 cm^{-1} die charakteristischen Banden der P—H- und B—H-Valenzschwingungen zeigt. Aus der Stöchiometrie der Bildung von B_2H_6 aus $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ wird geschlossen, daß die Zersetzung nach Gl. (2) unter Bildung von polymerem Phosphinoboran verläuft. Diese Zersetzung verläuft ohne Bildung von



H_2 . Die thermische Zersetzung von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ wurde auch massenspektroskopisch untersucht, um festzustellen, ob dabei auch monomeres $\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5$ gebildet wird. Es war jedoch nicht möglich, diese Frage zu klären, da aus der Probe laufend geringe Mengen an solvatisiertem Et_2O abgegeben wurden. Die Ätherbruchstücke weisen im Massenspektrum zum größten Teil e/m -Werte auf, die mit den e/m -Werten der erwarteten Bruchstücke von $\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5$ identisch sind, und überdecken daher das Massenspektrum von etwa gebildetem $\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5$.

Die Darstellung der phosphorsubstituierten Derivate $(\mu\text{-RR}'\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ erfolgte in Analogie zur Bildung von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ durch Umsetzung der entsprechenden Salze mit HCl in Et_2O bei -96° :



Die Stöchiometrie der Reaktion beruht wiederum auf dem 1:1-Umsatz der Salze mit HCl, auf der quantitativen Bestimmung von

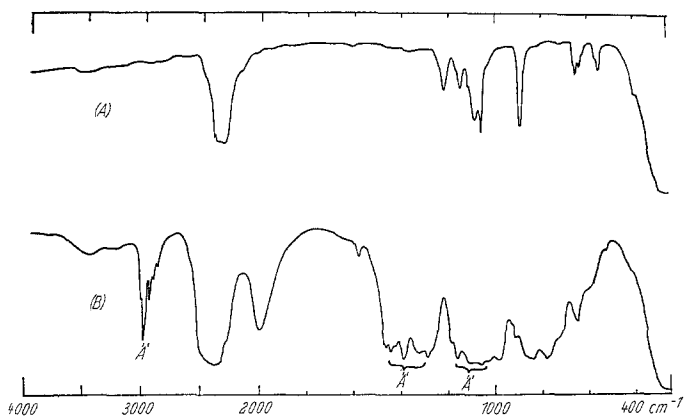


Abb. 1. (A): IR-Spektrum von $\text{H}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2\text{Na}$ in Nujol (Nujolbanden eliminiert). (B): von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ kurz nach Aufwärmen auf Raumtemp. ($\text{A} = \text{Ätherbanden}$)

H_2 und der Bildung von MCl . Die gebildeten Phosphinodiborane $(\mu\text{-RR}'\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ weisen ähnliche Eigenschaften auf wie das unsubstituierte Produkt, sind jedoch thermisch zum Teil wesentlich stabiler. Die monosubstituierten Derivate beginnen zwischen 0° und Raumtemperatur langsam B_2H_6 abzuspalten, das Dimethylderivat ist bei Raumtemperatur beständig. Alle 3 Derivate sind nicht flüchtig und zeigen keine Tendenz zur Kristallisation.

Infrarotspektren

$(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ ist in Et_2O -Lösung äußerst feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich beim Einfüllen in eine IR-Flüssigkeitszelle sofort unter H_2 -Entwicklung, vermutlich durch Reaktion mit Spuren von Feuchtigkeit an KBr . Es ist jedoch möglich, nach Abpumpen des Lösungsmittels das IR-Spektrum des nicht flüchtigen Assoziats bei Raumtemperatur mit nur geringer Zersetzung aufzunehmen. In Abb. 1 werden die IR-Spektren von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ und des Edukts $\text{H}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2\text{Na}$

miteinander verglichen. Im Spektrum von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ treten auch noch die Banden des Lösungsmittels (Et_2O) auf, da es nicht möglich ist, die Substanz ohne gleichzeitige Zersetzung quantitativ von Et_2O zu befreien. Auffallend ist die erhebliche Verbreiterung der Banden von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ gegenüber den Banden des Ausgangsmaterials. In beiden Spektren treten die charakteristischen Banden der B—H- und P—H-Valenzschwingungen auf, wobei die Banden des Salzes gegen höhere Wellenzahlen verschoben sind. Den Hauptunterschied

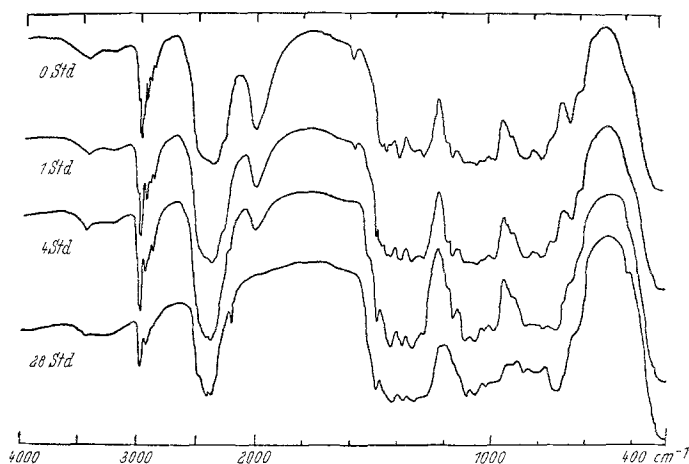


Abb. 2. Änderung des IR-Spektrums von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ bei Raumtemp.

in diesem Bereich bildet jedoch eine breite, intensive Bande bei 2000 cm^{-1} im Spektrum von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$. Diese Bande liegt im charakteristischen Bereich für B—H—B-Valenzbrückenschwingungen (1600 bis 2000 cm^{-1})².

Die thermische Zersetzung von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ bei Raumtemperatur kann gut an Hand dieser Bande bei 2000 cm^{-1} verfolgt werden (s. Abb. 2). Die Bande verliert innerhalb einiger Stunden stark an Intensität und ist nach 28 Stdn. völlig verschwunden. Die anderen Banden werden nur wenig beeinflusst. Die an Hand dieser Bande verfolgte Zersetzung von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ korreliert sehr gut mit der quantitativ untersuchten thermischen Zersetzung nach Gl. (2) unter Bildung von B_2H_6 , was die Zuordnung dieser Bande als B—H—B-Valenzschwingung ermöglicht. Die Intensitätsabnahme dieser Bande wird durch das Öffnen der B—H—B-Brücken im Verlauf der Zersetzung verursacht, wobei B_2H_6 und $(\text{H}_2\text{PBH}_2)_n$ gebildet werden. Die Banden von B_2H_6 selbst sind im IR-Spektrum nicht zu erkennen, da B_2H_6

unter diesen Bedingungen nicht stabil ist und unter H_2 -Entwicklung weiter zerfällt.

Die IR-Spektren der an Phosphor substituierten Derivate $(\mu\text{-RR'PB}_2\text{H}_5)_n$ unterscheiden sich vor allem durch die zusätzlichen Banden der Substituenten vom IR-Spektrum des $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ (Abb. 3). In den Spektren treten die Banden von Et_2O auf, da es auch bei den Derivaten nicht gelingt, das Lösungsmittel völlig zu entfernen. Die B—H—B-Valenzschwingung tritt im Dimethyl- und Phenylderivat

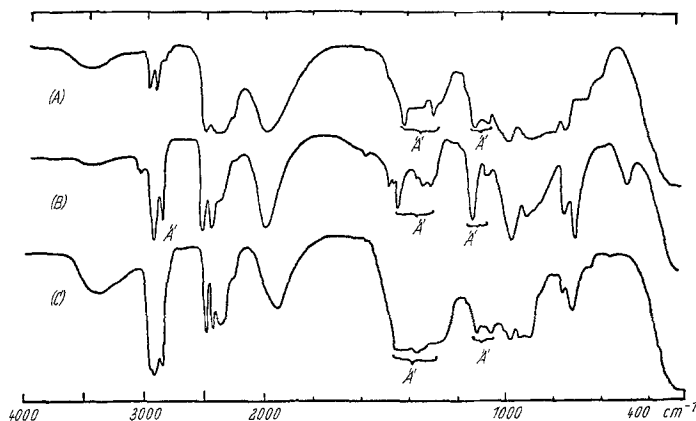


Abb. 3. IR-Spektren von (A) $[\mu\text{-(CH}_3)_2\text{PB}_2\text{H}_5]_n$, (B) $(\mu\text{-Ph})\text{PB}_2\text{H}_5_n$, (C) $[\mu\text{-(CH}_3)\text{PHB}_2\text{H}_5]_n$ (Ä = Ätherbanden)

bei 2000 cm^{-1} , im Monomethylderivat bei 1950 cm^{-1} auf. Die thermische Zersetzung dieser drei Derivate läßt sich wiederum an Hand der Intensitätsabnahme der Bande bei 2000 cm^{-1} verfolgen.

$^{11}\text{B-NMR-Spektren}$

Abb. 4 zeigt das $^{11}\text{B-NMR-Spektrum}^*$ von in Et_2O gelöstem $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ bei Raumtemperatur. Es läßt sich als das Spektrum von monomerem $\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5$ interpretieren, kann aber auch von über B—H—B-Brücken assoziierten Oligomeren, wie z. B. von cyclischem $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_2$ oder $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_3$, stammen. Die beiden an Bor gebundenen terminalen Wasserstoffe sind zwar in diesen Oligomeren im Gegensatz zu monomerem $\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5$ sicher nicht mehr magnetisch äquivalent. Es wurde jedoch von *Muetterties* et al.³ festgestellt, daß in den $^{11}\text{B-NMR-Spektren}$ von Alkylthioboranen $(\text{RSBH}_2)_3$ keine Aufspaltung durch Wasserstoffe in axialen oder äquatorialen Posi-

* Kurz $^{11}\text{B-Spektrum}$ genannt.

tionen zu erkennen ist. Auch für 2 Isomere des 1,3,5-Trimethylcycloborazans (alle 3 Methylgruppen äquatorial bzw. 2 äquatorial, eine axial) wurde trotz magnetischer Nichtäquivalenz der an Bor gebundenen Wasserstoffatome das gleiche ^{11}B -Spektrum erhalten⁴.

Die Kopplung von ^{11}B mit 2 an Bor gebundenen terminalen Wasserstoffen führt zu einem 1 : 2 : 1 Triplett ($J_{\text{BH}_t} = 100 \text{ Hz}$), das durch Kopplung mit einem Brückenwasserstoff weiter in Dubletts aufgespalten wird ($J_{\text{BH}_b} = 36 \text{ Hz}$). Die Kopplungskonstante von 36 Hz

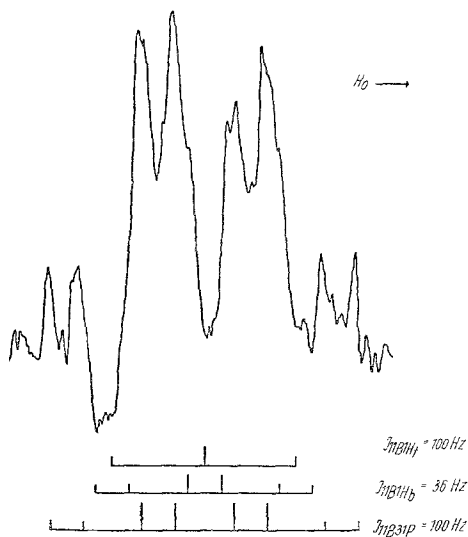


Abb. 4. ^{11}B -NMR-Spektrum von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ in Diäthyläther bei Raumtemp.

ist typisch für Systeme mit B—H—B-Brücken⁵. Eine weitere Aufspaltung erfolgt durch Kopplung mit einem Phosphoratom ($J_{\text{BP}} = 100 \text{ Hz}$). Die resultierenden sehr ähnlichen Kopplungskonstanten für die Kopplung von ^{11}B mit terminalen Wasserstoffen und mit Phosphor erscheinen überraschend, wurden aber auch von *Burg et al.* bei verschiedenen Phosphinopentaboranen gefunden⁶.

Das ^{11}B -Spektrum von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ variiert mit der Temperatur und zeigt bei zunehmend tieferen Temperaturen eine deutlich zunehmende, reversible Verbreiterung der Signale. Bei -50° wurde nur mehr *ein* sehr breites Signal beobachtet. Abkühlen auf -80° hatte keinen weiteren Einfluß auf das Spektrum. Wir nehmen an, daß die Verbreiterung der Banden bei tiefen Temperaturen auf die zunehmende Viskosität der Probe und die damit verbundene Abnahme

der Relaxationszeit des ^{11}B -Quadrupols zurückzuführen ist. Ähnliche Effekte wurden auch bei B_3H_8^- gefunden⁷.

Das ^{11}B -Spektrum von an Bor deuteriertem $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{D}_5)_n$ besteht aus einer einzigen breiten Bande mit der gleichen chemischen Ver-

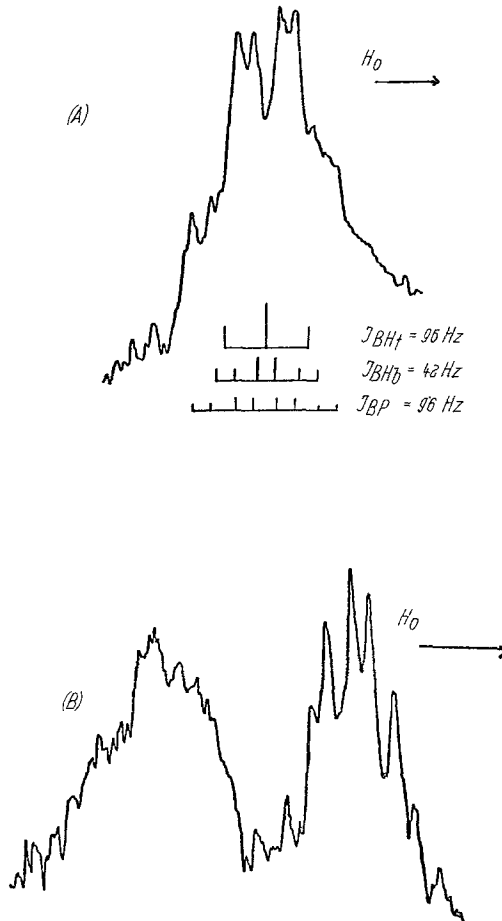


Abb. 5. ^{11}B -NMR-Spektren von (A) $(\mu\text{-PhPHB}_2\text{H}_5)_n$, (B) $[\mu\text{-(CH}_3)_2\text{PB}_2\text{H}_5]_n$ in Diäthyläther bei Raumtemp.

schiebung wie bei $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$. Die Entkopplung des ^{11}B -Kerns wird allgemein bei deuterierten Borverbindungen beobachtet und wird auf das Zusammenwirken der Quadrupolrelaxationseffekte von ^{11}B und ^2D zurückgeführt⁵.

Die Spektren der phosphorsubstituierten Phosphinodiborane wurden im Gegensatz zu $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ mit einem ^{11}B -NMR-Gerät ohne

Mittelwertrechner aufgenommen. Das Signal/Rauschverhältnis ist daher in unseren Spektren wesentlich ungünstiger als im $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$. Die Spektren mußten unter Bedingungen aufgenommen werden, die zu einer teilweisen Sättigung der Kerne führte. Dies bewirkte vor allem im Spektrum von $[\mu\text{-(CH}_3)_2\text{PB}_2\text{H}_5]_n$ Änderungen in den Intensitäten der einzelnen Signale. Die ^{11}B -Spektren von $(\mu\text{-PhPHB}_2\text{H}_5)_n$ und von $[\mu\text{-(CH}_3)_2\text{PB}_2\text{H}_5]_n$ sind in Abb. 5 wiedergegeben. Das Spektrum des Phenylderivats läßt sich wie das des $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ als ein Triplett ($J_{\text{BH}_t} = 96$ Hz) interpretieren, das durch ein Brückenwasserstoffatom

Tabelle 1. ^{11}B -NMR-Spektren von assoziierten μ -Phosphinodiboranen

Verbindung	δ , in ppm	J_{BH_t}	J_{BH_b}	J_{BP}
$(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$	41,7	~ 100	36	~ 100
$[\mu\text{-(CH}_3)_2\text{PB}_2\text{H}_5]_n$	36,5			
$[\mu\text{-(CH}_3)_2\text{PB}_2\text{H}_5]_n$	34,7		35	
$(\mu\text{-PhPHB}_2\text{H}_5)_n$	39,4	~ 96	42	~ 96

In Et_2O -Lösung bei Raumtemp., chemische Verschiebungen gegenüber $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{OEt}_2$ als Standard, Kopplungskonstanten in Hz.

($J_{\text{BH}_b} = 42$ Hz) und durch ein Phosphoratom ($J_{\text{BP}} = 96$ Hz) weiter in Dubletts aufgespalten wird. Eine derartige Analyse ist für das Dimethylderivat nicht möglich, da auf Grund der Intensitätsänderungen der Signale das Zentrum nicht mit Sicherheit festgelegt werden kann. Eine für B—H—B-Brücken typische Kopplung von 35 Hz ist jedoch neben einer Aufspaltung von 96 Hz zu beobachten. Das ^{11}B -Spektrum des Monomethylderivats besteht nur aus einem breiten, nicht aufgelösten Signal. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Zusätzlich zu den in dieser Tabelle angeführten Signalen ist in den Spektren von $[\mu\text{-(CH}_3)_2\text{PB}_2\text{H}_5]_n$ und $[\mu\text{-(CH}_3)_2\text{PB}_2\text{H}_5]_n$ je ein breites, nicht aufgelöstes Signal bei niedrigerem Feld zu beobachten (für das Monomethylderivat: $\delta = -0,8$ ppm, für das Dimethylderivat: $\delta = -0,2$ ppm).

Die ^1H -NMR-Spektren enthielten neben den Banden der Substituenten nur breite, nicht aufgelöste Signale, die nicht interpretierbar waren.

Ramanspektrum von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$

Das Ramanspektrum von Diäthyläther hat zwei von Banden weitgehend freie „Fenster“ zwischen 1550 und 2500 cm^{-1} und zwischen 510 und 770 cm^{-1} . In diesen beiden Bereichen liegen die B—H-, P—H-,

B—H—B- und B—P-Valenzschwingungen. Wir untersuchten daher das Ramanspektrum einer Lösung von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ in Et_2O bei verschiedenen Temperaturen, um gegebenenfalls an Hand dieser Valenzschwingungen Aussagen machen zu können über die Bildung von Oligomeren oder Polymeren des $\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5$. In Abb. 6 ist das Ramanspektrum in den beiden Fensterbereichen bei 2 verschiedenen Temperaturen wiedergegeben. Für das bei -70° aufgenommene Spektrum

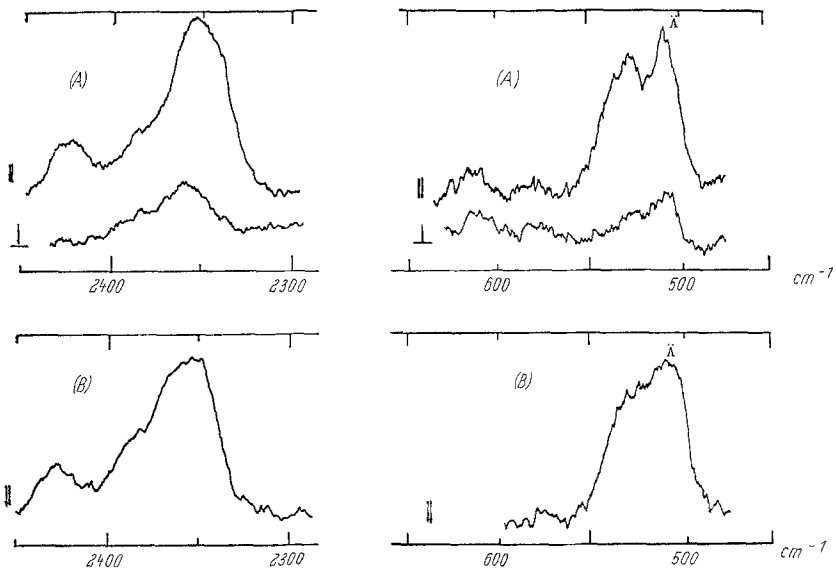


Abb. 6. Ramanspektren von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ in Diäthyläther (A) bei -70°C , (B) bei Raumtemp. (\AA = Ätherbande)

wurde eine Lösung verwendet, die während der Darstellung und Abtrennung von NaCl stets unterhalb dieser Temperatur gehalten wurde. In dem unteren, bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektrum ist eine deutliche Verbreiterung der Banden zu erkennen, was wir auf eine zunehmende Assoziation im $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ zurückführen. Eine Verschiebung der Banden wurde nicht festgestellt.

Die in den beiden Fenstern auftretenden Ramanbanden von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ sind samt Zuordnung in Tab. 2 angegeben (eine bei 1647 cm^{-1} liegende schwache Bande ist in der Abbildung nicht wiedergegeben). In dieser Tabelle sind die IR-Banden von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ aus Abb. 1 nicht angeführt, da das IR-Spektrum von der weitgehend Et_2O -freien Substanz gemacht wurde. Die Zuordnung beruht auf einem Vergleich des Spektrums von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ mit den Raman-

spektren von „ähnlichen“ Molekülen wie H_3BPH_3 ⁸ und $\text{H}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2$ ⁻⁹. In diesen Verbindungen ist im Ramanspektrum zwischen 500 und 700 cm^{-1} die B—P-Valenzschwingung die intensivste Bande; sie ist gleichzeitig stark polarisiert. Durch die Untersuchung von isotopen-substituierten Verbindungen wie H_3BPD_3 ¹⁰ und $\text{D}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2$ ⁻⁹ wurde festgestellt, daß die P—H-Valenzschwingungen ungefähr um 100 cm^{-1} höher liegen als die B—H-Valenzschwingungen. Die Intensität der einer B—H—B-Valenzschwingung zugeordneten Bande bei 1647 cm^{-1}

Tabelle 2. Ramanspektrum von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ in Et_2O

cm^{-1}		Zuordnung
2429	} m, p	P—H-Valenzschwingung
2385		
2360	} sst, p	B—H-Valenzschwingung
2338		
1647	ss	B—H—B-Valenzschwingung
613	s, p?	
534	Sch	¹⁰ B-Isotopenaufspaltung
526	m, p	BP ₂ -Valenzschwingung

Banden von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ in den Bereichen 1550 bis 2500 cm^{-1} und 510 bis 770 cm^{-1} . sst = sehr stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, p = polarisiert.

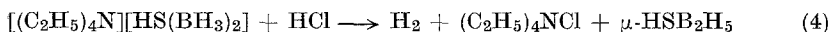
ist vergleichbar mit der Ramanintensität der symmetrischen B—H—B-Valenzschwingung von Dimethylaminodiboran bei 1857 cm^{-1} ¹¹.

Die im IR-Spektrum bei 2000 cm^{-1} beobachtete und einer B—H—B-Valenzschwingung zugeordnete Bande fehlt im Ramanspektrum. Die Intensität dieser Bande im IR-Spektrum legt nahe, daß es sich um eine asymmetrische B—H—B-Valenzschwingung handelt, für die nur eine geringe Intensität im Ramanspektrum erwartet wird.

Diskussion

Die Möglichkeiten zur Darstellung von Diboranderivaten mit Phosphor als Heteroelement in einer Brückenposition sind beschränkt. Die für das μ -Aminodiboran bekannten Synthesen sind nicht auf die Synthese der Phosphorverbindung anwendbar, da entweder die Ausgangsverbindungen nicht bekannt sind oder anders verlaufende Reaktionen eintreten. Die für die Darstellung gewählte Reaktion der Salze $\text{RR}'\text{P}(\text{BH}_3)_2\text{Na}$ mit HCl [Gl. (1) und (3)] entspricht betreffend der

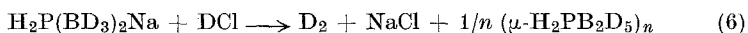
Stöchiometrie der von *Keller*¹² vorgeschlagenen Reaktion zur Bildung von μ -Mercaptodiboran:



Zwei an das Heteroatom gebundene BH_3 -Gruppen sind offenkundig notwendig, um in der Reaktion mit HCl eine B—H—B-Brücke bilden zu können. Der beim Phosphinboran beobachtete Austausch von Wasserstoff gegen Chlor nach Gl. (5) tritt bei diesen Ionen nicht ein¹³:



Die Bildung von D_2 als gasförmiges Hauptprodukt bei der Reaktion von $H_2P(BD_3)_2Na$ mit DCl [Gl. (6)] erlaubt weiters Aussagen über



den Ablauf der Reaktion. Aus der bevorzugten Bildung von D_2 folgt, daß DCl mit einer der beiden BD_3 -Gruppen reagiert und daß kein Austausch von an Phosphor gebundenem Wasserstoff gegen Deuterium eintritt. Neben D_2 wird in Reaktion (6) HD als Nebenprodukt gebildet. Die Bildung von HD ist sicher auf die nur 90 bis 95proz. Deuterierung der Ausgangsprodukte und daher auf die Reaktion von $H_2P(BD_3)_2Na$ mit HCl und von $H_2P(BH_3)_2Na$ mit DCl zurückzuführen.

Für die Bildung von Assoziaten des $\mu\text{-H}_2PB_2H_5$ spricht vor allem, daß das nach Gl. (1) isolierte Produkt sogar bei -10° nicht flüchtig ist. Für monomeres $\mu\text{-H}_2PB_2H_5$ wäre eine ähnliche Flüchtigkeit wie für $\mu\text{-HSB}_2H_5$ zu erwarten, für das ein (extrapolierter) Siedepunkt von 27° bestimmt wurde¹². Wir nehmen auf Grund des Ramanspektrums an, daß die Bildung von Assoziaten bereits unter -70° erfolgt und daß bei Raumtemperatur eine weitere Polymerisation eintritt. Im Ramanspektrum einer Lösung von $(\mu\text{-H}_2PB_2H_5)_n$ in Et_2O ist zwischen -70° und ungefähr 0° keine Änderung, bei Raumtemperatur eine Verbreiterung der Banden zu sehen. Die Bildung von Assoziaten aus monomeres $\mu\text{-H}_2PB_2H_5$ in diesem Temperaturbereich sollte zusätzlich an Verschiebungen in den Positionen der Banden zu erkennen sein.

Die Bestimmung des Molekulargewichts und damit des Assoziationsgrades war nicht möglich, da es nicht gelang, $(\mu\text{-H}_2PB_2H_5)_n$ ätherfrei darzustellen. Eine kryoskopische Bestimmung in Et_2O als Lösungsmittel wurde nicht versucht, da die Tendenz zur Bildung von übersättigten Et_2O -Lösungen zu fehlerhaften Ergebnissen führt¹⁴. Wir glauben aber, daß die gut aufgelösten Multipletts in den ¹¹B-Spektren (Tab. 1) cyclischen Oligomeren zuzuordnen sind, die als breite Singulett auftretenden Signale von höhermolekularen, offenkettigen Polymeren stammen. Eine analoge Zuordnung wurde von

Lindner und Onak¹⁵ bei einer ¹¹B-NMR-Untersuchung von cyclischen und polymeren Organodiboranen getroffen. Die aus Tab. 1 ersichtliche Abnahme der chemischen Verschiebung mit zunehmender Substitution durch Methylgruppen wurde auch bei μ -Aminodiboran und seinen Methylderivaten gefunden¹⁶.

Die Bildung von höhermolekularen Assoziaten ist bisher weder bei μ -H₂NB₂H₅ noch bei μ -HSB₂H₅ beobachtet worden. Einen Hinweis für die bevorzugte Bildung von Assoziaten bei den Phosphorverbindungen liefert eine CNDO/2-Berechnung der Minimumsgeometrie von monomerem μ -H₂PB₂H₅, bei der sich ein B—P—B-Winkel von 68° ergab¹⁷. Dies würde ein gespanntes Ringsystem ergeben. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß Geometrien vom CNDO-Verfahren oft nur mangelhaft wiedergegeben werden.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden in einer Vakuumapparatur oder in Reinststickstoff durchgeführt. Lösungsmittel wurden über LiAlH₄ aufbewahrt und einkondensiert. Die Ausgangssubstanzen H₂P(BH₃)₂Na, *Ph*PH(BH₃)₂Na¹⁸ und (CH₃)₂P(BH₃)₂Li¹⁹ wurden nach beschriebenen Methoden hergestellt. Das neu dargestellte (CH₃)PH(BH₃)₂Li wurde wie das Dimethylsalz durch Reaktion von CH₃PH₂ mit *n*-C₄H₉Li und anschließend mit B₂H₆ gewonnen. Das Salz wurde durch Hydridionenbestimmung und durch das ¹H-NMR-Spektrum charakterisiert (Schmp. 150—152 °C).

Darstellung von (μ -RR'PB₂H₅)_n

Die Bildung von B—H—B-Brücken bei der Reaktion der Salze RR'P(BH₃)₂M mit HCl läßt sich an Hand der IR-Intensität der Bande bei 2000 cm⁻¹ (relativ zu den Banden bei 2400 cm⁻¹) in den gebildeten μ -Phosphinodiboranen verfolgen. Neben der Reaktionstemp. haben vor allem die Durchmischung der Lösung und die Konzentration an Salz einen Einfluß auf die Reaktion. Es wurden bei allen Reaktionen etwa 0,05 bis 0,1M-Lösungen der Salze in Et₂O eingesetzt. Es wurde ein Reaktionsgefäß verwendet, bei dem das Volumen über der Lösung und damit die Konzentration an HCl in der Gasphase möglichst klein gehalten werden konnte. Die Lösung wurde während der Reaktion mit einem Magnet heftig gerührt. Bei — 96 °C wurden je nach Reaktion zwischen 80 und 100% H₂ (bez. auf eingesetztes HCl) isoliert. Das restliche H₂ entwickelte sich erst beim Abpumpen von Et₂O bei — 63 °C. Ein typisches Experiment wird im folgenden beschrieben:

Auf 68 mg H₂P(BH₃)₂Na (0,81 mMol) in 20 ml Et₂O wurden 95% der stöchiometrischen Menge an HCl (0,77 mMol) bei — 196 °C zukondensiert. Die Entwicklung von H₂ begann bereits beim Schmelzen des Äthers und war nach 3 Stdn. bei — 96 °C beendet (0,72 mMol = 93%, bez. auf eingesetztes HCl). Der bei der Reaktion gebildete Niederschlag wurde bei — 96 °C abfiltriert und als NaCl identifiziert. Et₂O wurde bei — 63 °C abgepumpt und fraktioniert. Es konnten weder B₂H₆ noch monomeres μ -H₂PB₂H₅ nachgewiesen werden. Der farblose, hochviskose Rückstand war bis — 10 °C stabil und wieder in Et₂O löslich.

Verschiedene Abänderungen führten nicht zu einer Verbesserung der Darstellung. In einem Experiment wurde Eisessig anstelle von HCl verwendet. Eisessig ist bei -96°C in Et_2O gut löslich im Gegensatz zu HCl. Die Reaktion mit CH_3COOH beginnt erst bei -23°C unter H_2 -Entwicklung. Diese Temperatur ist für die Bildung von B—H—B-Brücken zu hoch, wie aus dem Fehlen der Bande bei 2000 cm^{-1} im IR-Spektrum des Rückstandes hervorging. Auch die Reaktion von festem, fein gepulvertem $\text{H}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2\text{Na}$ mit HCl wurde untersucht [1,0 mMol $\text{H}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2\text{Na}$ mit 0,5 mMol HCl]. Langsame Entwicklung von H_2 begann bei -63°C . Bei dieser Temp. konnten außer H_2 keine flüchtigen Produkte, wie B_2H_6 , PH_3 oder $\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5$, isoliert werden. Erst nach längerem Stehen der festen Probe bei Raumtemp. wurden 0,1 mMol B_2H_6 gebildet. Die Verwendung von Dimethyläther als Lösungsmittel führte ebenfalls nicht zur Darstellung eines lösungsmittelfreien $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$; die Zersetzung unter Abspaltung von B_2H_6 begann aber schon bei -23°C . Vermutlich begünstigt der stärker basische Dimethyläther die Abspaltung von B_2H_6 durch Bildung des $\text{H}_3\text{BO}(\text{CH}_3)_2$ -Addukts.

Thermische Stabilität

Beim Aufwärmen des aus 0,81 mMol $\text{H}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2\text{Na}$ mit HCl gebildeten viskosen, nicht flüchtigen Rückstandes über -10°C setzte die Entwicklung von B_2H_6 unter Schäumen ein. Die Bildung von B_2H_6 war nach 100 Stdn. bei Raumtemp. beendet [0,33 mMol $\text{B}_2\text{H}_6 = 87\%$, bez. auf Gl. (2) und eingesetztes HCl]. H_2 und PH_3 wurden nicht gebildet. Der nicht flüchtige Rückstand war nicht mehr löslich in Et_2O .

Das Phenylderivat zersetzte sich in 5 Stdn. zu etwa 3%, das Dimethyl-derivat spaltete in 20 Stdn. bei Raumtemp. kein B_2H_6 ab.

Schwingungsspektren

Das Ramanspektrum wurde an einem Coderg PHO-Gerät mit $488,0\text{ nm}$ Anregung aufgenommen. Die Spaltbreite betrug 4 cm^{-1} . Eine $0,5\text{M}$ -Lösung von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ wurde bei -96°C vom gebildeten NaCl über eine feine Fritte abgetrennt, eingeschmolzen und im Cu-Block einer Tieftemperatur-ramanzelle mit Aceton/Trockeneis gekühlt. Die Temp. im Probengefäß lag vermutlich nur wenig über der des Kältegemisches (-78°C). Die Lösung blieb im Strahl eines Ar/Kr-Mischgaslasers klar bis 0°C und wurde erst bei Raumtemp. langsam trüb.

Für die Aufnahme von IR-Spektren wurden die nicht flüchtigen Reaktionsprodukte nach Abpumpen des Lösungsmittels auf KBr-Platten geschmiert, die Platten mit Isolierband umwickelt und die Spektren möglichst schnell aufgenommen.

^{11}B -NMR-Spektren

Die ^{11}B -NMR-Spektren von $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ wurden an einem Bruker-Gerät mit angeschlossenem Mittelwertrechner bei $28,8\text{ MHz}$ aufgenommen. Für die Spektren der phosphorsubstituierten Derivate wurde ein Varian HA 100 ($32,1\text{ MHz}$) verwendet. Die Phosphinodiborane wurden als $0,05\text{M}$ -Lösungen hergestellt. Ein Großteil des Lösungsmittels wurde bei -63°C abgepumpt. Etwa 1M -Lösungen wurden für die Aufnahme der Spektren verwendet. Das gebildete NaCl wurde bei $(\mu\text{-H}_2\text{PB}_2\text{H}_5)_n$ bei -30°C im NMR-Röhrchen abzentrifugiert, bei den anderen Derivaten bei Raumtemp.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *H. Nöth* und Dr. *B. Wrackmeyer*, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, und Herrn Dr. *M. N. S. Hill*, University of Newcastle upon Tyne, England, für die ^{11}B -NMR-Spektren. Die Ramanspektren wurden an einem vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung zur Verfügung gestellten Gerät aufgenommen.

Literatur

- ¹ *H. Hofstötter* und *E. Mayer*, *Angew. Chem.* **85**, 410 (1973).
- ² *Y. Matsui* und *R. C. Taylor*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1363 (1968).
- ³ *E. L. Muettterties*, *N. E. Miller*, *K. J. Packer* und *H. C. Miller*, *Inorg. Chem.* **3**, 870 (1964).
- ⁴ *D. F. Gaines* und *R. Schaeffer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 395 (1963).
- ⁵ *G. R. Eaton* und *W. N. Lipscomb*, *NMR Studies of Boron Hydrides and Related Compounds*. New York: Benjamin, 1969.
- ⁶ *A. B. Burg* und *H. Heinen*, *Inorg. Chem.* **7**, 1021 (1968); *I. B. Misha* und *A. B. Burg*, *Inorg. Chem.* **11**, 664 (1972).
- ⁷ *R. Schaeffer*, *F. Tebbe* und *C. Philipps*, *Inorg. Chem.* **3**, 1475 (1964).
- ⁸ *R. W. Rudolph*, *R. W. Parry* und *C. F. Farran*, *Inorg. Chem.* **5**, 723 (1966).
- ⁹ *E. Mayer* und *R. E. Hester*, *Spectrochim. Acta* **25 A**, 237 (1969).
- ¹⁰ *J. Davis* und *J. E. Drake*, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2959.
- ¹¹ *D. E. Mann*, *J. Chem. Phys.* **22**, 70 (1954).
- ¹² *P. C. Keller*, *Inorg. Chem.* **8**, 2457 (1969).
- ¹³ *J. E. Drake* und *J. Simpson*, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 974.
- ¹⁴ *E. Beckmann* und *P. Waentig*, *Z. anorg. Chem.* **67**, 17 (1910).
- ¹⁵ *H. H. Lindner* und *T. Onak*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1890 (1966).
- ¹⁶ *D. F. Gaines* und *R. Schaeffer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 1505 (1964).
- ¹⁷ *B. M. Rode* und *H. Hofstötter*, *Mh. Chem.* **104**, 1090 (1973).
- ¹⁸ *E. Mayer* und *A. W. Laubengayer*, *Mh. Chem.* **101**, 1138 (1970).
- ¹⁹ *L. D. Schwartz* und *P. C. Keller*, *Inorg. Chem.* **10**, 645 (1971).

Dr. E. Mayer
Institut für Anorganische
und Analytische Chemie
Universität Innsbruck
Innrain 52a
A-6020 Innsbruck
Österreich