

Darstellung und Eigenschaften von $B(OTeF_5)_3$, $Cs[B(OTeF_5)_4]$ und $B(OTeF_5)_3 \cdot CH_3CN$

Holger Kropshofer, Ortwin Leitzke, Paul Peringer und Fritz Sladky*

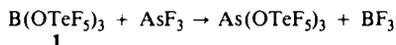
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck,
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck

Eingegangen am 9. Februar 1981

Preparation and Properties of $B(OTeF_5)_3$, $Cs[B(OTeF_5)_4]$, and $B(OTeF_5)_3 \cdot CH_3CN$

Interaction of BCl_3 with $HOTeF_5$ affords $B(OTeF_5)_3$ (**1**) in quantitative yield. This compound reacts with $CsOTeF_5$ to give $Cs[B(OTeF_5)_4]$ (**2**) and with acetonitrile to form the adduct $B(OTeF_5)_3 \cdot CH_3CN$ (**3**). Thermolysis of **1** above $130^\circ C$ leads to $TeOF_4$ which cannot be isolated, but dimerizes to **4** and polymerizes to $F_5Te[OTeF_4]_nOTeF_5$.

Seit unserer ersten Mitteilung über die Synthese von $B(OTeF_5)_3$ (**1**)¹⁾ hat sich diese Verbindung als eines der wichtigsten Reagentien zur Übertragung von F_5TeO -Gruppen auf andere Elemente erwiesen. In der Umsetzung mit AsF_3 konnten wir erstmals zeigen, daß $B(OTeF_5)_3$ in praktisch quantitativ verlaufender Reaktion Fluor gegen die F_5TeO -Gruppe austauscht¹⁾:



Folgende Fluoride wurden daraufhin erfolgreich mit $B(OTeF_5)_3$ umgesetzt: HgF_2 ²⁾, MoF_6 ³⁾, WF_6 ⁴⁾, UF_6 ⁵⁾, SbF_5 ⁶⁾, IF_5 ⁷⁾, XeF_4 ⁸⁾, XeF_6 und $XeOF_4$ ⁹⁾.

Bor-tris[pentafluorotellurat(VI)] (**1**)

Bortrichlorid und Pentafluorotellursäure reagieren bereits ab $-80^\circ C$ quantitativ zu **1** und HCl ¹⁾:



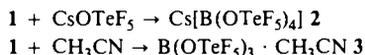
1 hydrolysiert an feuchter Luft rasch zu $B(OH)_3$ und $HOTeF_5$ und ist sowohl in apolaren ($CFCl_3$) wie in polaren (Nitrobenzol) Lösungsmitteln gut löslich.

Nach Präzessionsaufnahmen gehört **1** dem PI_3 -Strukturtyp an, in dem auch die höheren Bortrihalogenide kristallisieren¹⁰⁾. Folgende Daten wurden an Einkristallen von **1** erhalten:

Hexagonale Raumgruppe $P6_3/m$ mit $Z = 2$,
 Gitterkonstanten: $a_1 \equiv a_2 = 9.20(1) \text{ \AA}$, $c = 9.19(1) \text{ \AA}$
 $\alpha \equiv \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$
 Dichte, exp. 3.62 gcm^{-3} , ber. 3.58 gcm^{-3}
 Molekülsymmetrie: $\bar{6}$.

Cäsium-tetrakis[pentafluorotellurato(VI)]borat (2) und Bor-tris[pentafluorotellurat(VI)]-Acetonitril (1/1) (3)

Durch Umsetzung von **1** mit $CsOTeF_5$ oder CH_3CN kann die Koordinationszahl des Boratoms auf vier erhöht werden:



Das farblose Salz **2** ist ohne Ligandenaustausch in Acetonitril löslich. Das Lewis-Säure-Base Addukt **3** ist im Überschuß Acetonitril löslich, kann jedoch mit Frigen 113 ausgefällt werden.

Die Erhöhung der Koordinationszahl am Boratom kann gut durch die Verschiebung der BO-Valenzschwingung verfolgt werden. Während sie in **1** bei 1330 cm^{-1} liegt, sinkt sie in **2** auf 975 und in **3** auf 960 cm^{-1} .

1, **2** und **3** wurden durch die ^{19}F -, ^{125}Te - und ^{11}B -NMR-Spektren charakterisiert (Tab. 1). Im ^{19}F -NMR-Spektrum zeigen alle Verbindungen das für die F_5TeO -Gruppe charakteristische AB_4 -Spektrum. Auffallend ist die starke Beeinflussung des axialen Fluoratoms (F_A) bei Erhöhung der Koordinationszahl am Boratom. Während F_A in unkoordiniertem **1** bei höherem Feld liegt als die äquatorialen Fluoratome (F_B), erfolgt bei Koordination eine Spiegelung des gesamten Spektrums um die in etwa lagekonstanten F_B . Im ^{125}Te -NMR variieren die chemischen Verschiebungen δ_{Te} nur geringfügig. Unterschiede zwischen **1**, **2** und **3** werden vorwiegend in den Te-F-Kopplungskonstanten beobachtet. Auch hier ist bei Erhöhung der Koordinationszahl am Boratom die Beeinflussung von $J(F_A-Te)$ ausgeprägter als für $J(F_B-Te)$. In unkoordiniertem **1** sind F_A und F_B gegenüber dem Tellur äquivalent. Dies führt zum Auftreten eines A_5X -Spinsystems. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ergibt sich für **1** unerwartet eine höhere Abschirmung des Boratoms, verglichen mit etwa $B(OCH_3)_3$. Da zweifelsohne der F_5Te -Substituent elektronegativer ist als die CH_3 -Gruppe, muß die Erklärung hierfür in den wechselnden Kombinationen von σ -Polarisierung und π -Akzeptorstärke des Boratoms gesucht werden¹¹⁾. In **1** dürfte, abgesehen von möglichen Anisotropieeffekten, eine Erhöhung der π -Akzeptorstärke am Boratom durch den starken induktiven Effekt der F_5Te -Gruppen gegeben sein. Wird durch Vierfachkoordination die Möglichkeit zu π -Wechselwirkung reduziert, so ergibt sich der aus Elektronegativitätsüberlegungen erwartete Gang in den chemischen Verschiebungen für $[B(OTeF_5)_4]^-$ und $[B(OCH_3)_4]^-$ ($\delta_B = -21.4$).

Tab. 1. NMR-Daten von **1** – **3** (Lösungsmittel Frigen 113 (**1**), Acetonitril (**2**, **3**))

		$B(OTeF_5)_3$ 1	$B(OTeF_5)_3 \cdot CH_3CN$ 3	$Cs[B(OTeF_5)_4]$ 2
^{19}F -NMR: AB_4	$\delta_A^a)$	-48.2	-42.0	-39.6
	$\delta_B^a)$	-44.4	-45.5	-46.0
	J_{AB} (Hz)	181	183	184
	R	0.84	0.93	0.51
^{125}Te -NMR: AB_4X	$\delta^b)$	549	554	557
	J_{ATe} (Hz)	3659 ^{d)}	3440	3330
	J_{BTe} (Hz)		3571	3550
^{11}B -NMR:	$\delta^c)$	-4.6	-22.2	-19.2
	J_{BTe} (Hz)	-	-	23
	$W_{1/2}$ (Hz)	190	40	2

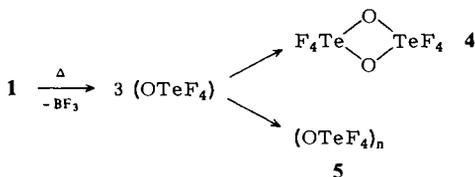
a) Rel. $CFCl_3$, Vorzeichen in Übereinstimmung mit den IUPAC Conventions, 1976. – b) Rel. $(CH_3)_2Te$. – c) Rel. $B(OCH_3)_3$. – d) A_5X -Spinsystem.

Weiters tritt bei Vierfachkoordination eine starke Reduzierung der Halbwertsbreiten $W_{1/2}$ der Borresonanz ein. Besonders ausgeprägt ist dies im symmetrischen koordinierten **2**. Dadurch war es möglich, erstmals eine ^{11}B - ^{125}Te -Kopplungskonstante von 23 Hz zu bestimmen. Die identische Kopplung tritt auch im ^{125}Te -NMR-Spektrum von **2** auf und führt zu einer Quartett-Aufspaltung aller Resonanzen des AB_4X -Spektrums.

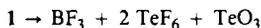
Thermolyse von **1**

1 ist bis 130°C thermisch stabil. Dies ist unerwartet, da vergleichbare Verbindungen mit Fluor in β -Stellung zum Bor, wie etwa $\text{B}(\text{OCF}_3)_3$ ¹²⁾, $\text{B}(\text{SCF}_3)_3$ ¹³⁾ oder $\text{B}(\text{OSO}_2\text{F})_3$ bereits ab -20°C z. B. gemäß $\text{B}(\text{OCF}_3)_3 \rightarrow 3 \text{COF}_2 + \text{BF}_3$ zerfallen.

Wir untersuchten die Thermolyse von **1** im Temperaturbereich von $130 - 380^\circ\text{C}$ im Autoklaven und im Massenspektrometer. Der erste Zerfallsschritt ist die Bildung von Bortrifluorid und Telluroxidtetrafluorid, das allerdings als Monomeres nicht isolierbar ist. Es stabilisiert sich durch cyclische Dimerisierung und Polymerisierung:



Dabei tritt die Dimerisierungsreaktion zu Ditellurdioxidoctafluorid (**4**), das auch bei der Thermolyse von LiOTeF_5 erhalten wird¹⁴⁾, gegenüber der Polymerisation deutlich zurück. Wie Thermolyseversuche im Massenspektrometer zeigen, ist die größte Bildungstendenz für **4** in der Gasphase und bei geringen Konzentrationen an OTeF_4 gegeben. Das Hauptprodukt der Thermolyse von **1** im Autoklaven ist jedoch das durch endständige F_5TeO -Gruppen abgesättigte, polymere Telluroxidtetrafluorid, $\text{F}_5\text{Te}[\text{OTeF}_4]_n\text{OTeF}_5$. Die niedrigsten Polymeren mit $n = 0$, $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$, und $n = 1$, $\text{TeF}_4(\text{OTeF}_5)_2$, wurden auch auf anderem Weg erhalten¹⁵⁻¹⁷⁾. Von den beiden möglichen Isomeren für $n = 1$ überwiegt dabei *cis*- $\text{TeF}_4(\text{OTeF}_5)_2$ gegenüber *trans*- $\text{F}_4\text{Te}(\text{OTeF}_5)_2$ im Verhältnis 9:1. Eine Auftrennung der Verbindungen mit höherem n gelingt nicht mehr. Nach Abtrennung der flüchtigen Komponenten verbleibt eine farblose, hochviskose Flüssigkeit, die glasig erstarrt. Massenspektroskopisch können Bruchstück-Ionen bis $m/e = 2000$ beobachtet werden, entsprechend einem n von etwa 10. Thermolyse oberhalb 200°C führt zu einem allmählichen Abbau der Polymeren unter Bildung von $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$, TeF_6 und $\alpha\text{-TeO}_3$. Ab 280°C beginnt auch Bis(pentafluortellur)oxid zu zerfallen, so daß bei 350°C die Thermolyse von **1** durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben wird:



Experimenteller Teil

^{11}B -, ^{19}F - und ^{125}Te -NMR-Spektren: Geräte C-60 HL der Fa. Japan Electron Optics und WP-80 der Fa. Bruker. – Massenspektren: Gerät CH 7 der Fa. Varian. – Infrarot: Perkin-Elmer 337 und 457. – Raman: Gerät 52 der Fa. Coherent Radiation.

HOTeF_5 und CsOTeF_5 wurden nach Literaturmethoden^{18,2)} dargestellt.

Bor-tris[pentafluorotellurat(VI)] (**1**): Auf 4.68 g (39.9 mmol) BCl_3 werden 28.68 g (119.7 mmol) HOTeF_5 kondensiert. Man läßt bei -60°C reagieren. Gebildetes HCl und mitgerissenes BCl_3 werden in einem Expansionsgefäß aufgefangen. HCl wird bei -90°C von BCl_3 abgetrennt,

das in das Reaktionsgefäß zurückkondensiert wird, und obiger Vorgang mehrmals wiederholt. Aufschmelzen des Reaktionsproduktes bei 50°C und kurzes Abpumpen ergibt 27.0 g (37.2 mmol) **1** (93%), Schmp. 37°C. – IR (KBr, –195°C): 1330 s (ν_3BO), 740 ss, 725 ss, 705 s (TeO, TeF), 615 m (ν_2BO), 430 cm^{-1} s (ν_4BO). – Ein Ramanspektrum konnte wegen der Zersetzlichkeit von **1** im Laserstrahl nicht erhalten werden. – MS (70 eV): $m/e = 734$ (1%, M^+), 493 (100, $M^+ - OTeF_3$), 471 (6, $BO_3Te_2F_8^+$), 249 (17, $BO_2TeF_4^+$), 233 (100, $BO_2TeF_4^+$) und zahlreiche F–Te–O-Bruchstücke. – Debye-Scherrer (Cu- K_α): 4.55, 4.07, 3.93, 2.66, 2.53, 2.28, 2.22, 2.14, 1.84, 1.829, 1.732, 1.701, 1.621, 1.529, 1.509 Å.

$BF_{15}O_3Te_3$ (726.6) Ber. F 39.22 Te 52.68 Gef. F 39.34 Te 52.11

Cäsium-tetakis[pentafluorotellurato(VI)]borat (2): Zu 3.2271 g (8.687 mmol) $CsOTeF_5$ wird in der Trockenbox die etwa eineinhalbfach molare Menge **1** gegeben. Nach Aufkondensieren des etwa vierfach molaren Überschusses an $HOTeF_5$ als Lösungsmittel wird im geschlossenen Reaktionsgefäß auf 75°C erwärmt, wobei eine klare Lösung entsteht. Beim Abkühlen auf Raumtemp. fällt **2** aus. Nach Abpumpen von $HOTeF_5$ und überschüssigem **1** verbleiben 9.5398 g (8.688 mmol) **2** als farblose, kristallisierte Festsubstanz, Schmp. 120°C. – Debye-Scherrer (Cu- K_α): 4.18, 3.95, 3.75, 3.33, 2.92, 2.78, 2.45, 2.32 Å. Vergleich der Pulverdiagramme von **2** mit $CsOTeF_5$ und **1** zeigt, daß die Ausgangsverbindungen vollständig zu **2** reagiert haben. – IR (KBr, Acetonitril): 975 s (ν_3BO), 795 m, 720 ss, 675 cm^{-1} s (TeO, TeF). – Raman (Festsubstanz): 1008 schw (ν_3BO), 710 ss, 697 ss (TeO, TeF), 645 s (ν_1BO), 495 m (ν_4BO), 337 cm^{-1} m (ν_2BO). Im IR-Spektrum von **2** als Festsubstanz tritt eine Aufspaltung von ν_3BO in 1020 und 950 cm^{-1} ein, was auf eine Erniedrigung der Symmetrie des BO_4 -Gerüsts von T_d auf D_{2d} gegenüber der Lösung hinweist¹⁹.

$BCsF_{20}O_4Te_4$ (1098.1) Ber. Cs 12.10 F 34.61 Te 46.48 Gef. Cs 12.00 F 34.81 Te 46.22

Bor-tris[pentafluorotellurat(VI)]-Acetonitril (1/1) (3): Auf 2.1238 g (2.923 mmol) **1** wird die etwa äquimolare Menge Acetonitril und Frigen 113 im Überschuß aufkondensiert. Man läßt anwärmen, wobei **3** als farblose, kristallisierte Festsubstanz ausfällt. Nach Vakuumfiltrieren, Waschen mit Frigen 113 und Trocknen i. Vak. Ausb. 2.2253 g (2.899 mmol, 99%), Schmp. 97°C.

$C_2H_3BF_{15}NO_3Te_3$ (767.6) Ber. C 3.13 H 0.39 F 37.12 N 1.82 Te 49.87

Gef. C 3.09 H 0.30 F 37.00 N 1.79 Te 49.60

Thermolyse von 1: Jeweils neu eingewogenes **1** (etwa 50 mmol) wird in einem Monelautoklaven im Temperaturbereich von 100 bis 200°C in 10°C-Abständen zwischen 2 und 24 h erhitzt. Das gebildete BF_3 wird mittels pVT -Messung quantitativ bestimmt. Daraus ergibt sich 20% Thermolyse bei 130°C, 60% bei 140°C und 100% bei 160°C für jeweils 24 h Zersetzungsdauer. Bei 160°C und 2.5 h ist die Thermolyse zu 30%, bei 160°C und 16 h zu 100% abgelaufen. Durch Destillation der verbleibenden Flüssigkeit wird $F_5TeOTeF_5$, Sdp. 59°C (^{19}F -NMR: AB_4 , $\delta_A = 46.1$, $\delta_B = 38.0$, $J_{AB} = 188$ Hz), **4**, Sdp. 76°C (^{19}F -NMR: A_2B_2 , $\delta_A = 51.2$, $\delta_B = 23.2$, $J_{AB} = 188$ Hz) und ein Gemisch aus *cis*- $TeF_4(OTeF_3)_2$ (^{19}F -NMR: AB_4 , $\delta_A = 51.3$, $\delta_B = 40.1$, $J_{AB} = 184$ Hz, A_2B_2 , $\delta_A = 27.4$, $\delta_B = 35.6$, $J_{AB} = 175$ Hz) und *trans*- $TeF_4(OTeF_3)_2$ (^{19}F -NMR: Singulett bei 20.3) erhalten. Die Massenspektren dieser Verbindungen sind im oberen Massenbereich durchwegs durch ein Zerfallsschema M^+ , $M^+ - F$, $M^+ - 3F$, $M^+ - 5F$ charakterisiert. Der Destillationsrückstand enthält $F_5Te[OTeF_4]_nOTeF_5$ (IR, Flüssigkeitsfilm: 850 sst, breit, 740 sst, 715 sst, 695 s, 470 cm^{-1}).

- 1) ^{1a)} F. Sladky, H. Kropshofer und O. Leitzke, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 134. –
- 1) ^{1b)} O. Leitzke, Inauguraldissertation, Univ. Innsbruck 1973. – ^{1c)} F. Sladky, H. Kropshofer, O. Leitzke und K. Schröder, XXIVth IUPAC Congress, Hamburg 1973.
- 2) F. Sladky, H. Kropshofer, O. Leitzke und P. Peringer, J. Inorg. Nucl. Chem., H. H. Hyman, Memorial Volume, Supplement **1976**, 69.
- 3) K. Schröder und F. Sladky, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 4) O. Leitzke und F. Sladky, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 5) K. Seppelt, Chem. Ber. **109**, 1046 (1976).
- 6) O. Leitzke und F. Sladky, Z. Naturforsch., Teil B, **36 b**, 268 (1981).
- 7) D. Lentz und K. Seppelt, Angew. Chem. **90**, 390 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 355 (1978).
- 8) D. Lentz und K. Seppelt, Angew. Chem. **90**, 391 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 356 (1978).
- 9) D. Lentz und K. Seppelt, Angew. Chem. **91**, 68 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 66 (1979).
- 10) R. W. G. Wyckhoff, Crystal Structures, 2. Aufl., S. 70, Interscience Publishers, New York 1964.
- 11) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, S. 16, Springer-Verlag, Berlin 1978.
- 12) D. E. Young, L. R. Anderson und W. B. Fox, Inorg. Chem. **10**, 2810 (1971).
- 13) A. Haas und M. Häberlein, Chem.-Ztg. **96**, 412 (1972).
- 14) K. Seppelt, Angew. Chem. **86**, 104 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 92 (1974).
- 15) A. Engelbrecht, W. Loreck und W. Nehoda, Z. Anorg. Allg. Chem. **360**, 88 (1968).
- 16) R. Campbell und P. L. Robinson, J. Chem. Soc. **1956**, 3454.
- 17) D. Lentz, H. Pritzkow und K. Seppelt, Inorg. Chem. **17**, 1926 (1978).
- 18) A. Engelbrecht und F. Sladky, Monatsh. Chem. **96**, 159 (1965).
- 19) E. Funck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **71**, 170 (1967).

[41/81]