

## 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\*

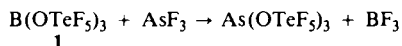
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck,  
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck

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  $F_5Te[OTeF_4]_nOTeF_5$ .

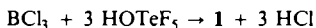
Seit unserer ersten Mitteilung über die Synthese von  $B(OTeF_5)_3$  (**1**)<sup>1)</sup> hat sich diese Verbindung als eines der wichtigsten Reagentien zur Übertragung von  $F_5TeO$ -Gruppen auf andere Elemente erwiesen. In der Umsetzung mit  $AsF_3$  konnten wir erstmals zeigen, daß  $B(OTeF_5)_3$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



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

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

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



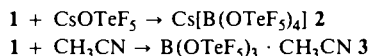
**1** hydrolysiert an feuchter Luft rasch zu  $B(OH)_3$  und  $HOTeF_5$  und ist sowohl in apolaren ( $CFCl_3$ ) wie in polaren (Nitrobenzol) Lösungsmitteln gut löslich.

Nach Präzessionsaufnahmen gehört **1** dem  $PI_3$ -Strukturtyp an, in dem auch die höheren Bortrihalogenide kristallisieren<sup>10)</sup>. 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.  $3.62 \text{ gcm}^{-3}$ , ber.  $3.58 \text{ gcm}^{-3}$   
 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  $1330\text{ cm}^{-1}$  liegt, sinkt sie in **2** auf  $975$  und in **3** auf  $960\text{ cm}^{-1}$ .

**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  $\delta_{Te}$  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  $\sigma$ -Polarisierung und  $\pi$ -Akzeptorstärke des Boratoms gesucht werden<sup>11)</sup>. In **1** dürfte, abgesehen von möglichen Anisotropieeffekten, eine Erhöhung der  $\pi$ -Akzeptorstärke am Boratom durch den starken induktiven Effekt der  $F_5Te$ -Gruppen gegeben sein. Wird durch Vierfachkoordination die Möglichkeit zu  $\pi$ -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**))

		$B(OTeF_5)_3$ <b>1</b>	$B(OTeF_5)_3 \cdot CH_3CN$ <b>3</b>	$Cs[B(OTeF_5)_4]$ <b>2</b>
$^{19}F$ -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 <sup>d)</sup>	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

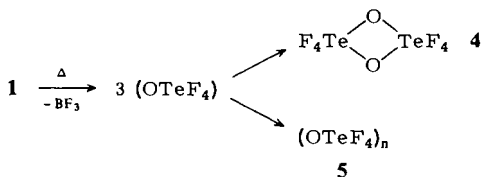
a) Rel.  $CFCl_3$ , Vorzeichen in Übereinstimmung mit den IUPAC Conventions, 1976. – b) Rel.  $(CH_3)_2Te$ . – c) Rel.  $B(OCH_3)_3$ . – d)  $A_5X$ -Spinsystem.

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  $^{11}\text{B}$ - $^{125}\text{Te}$ -Kopplungskonstante von 23 Hz zu bestimmen. Die identische Kopplung tritt auch im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum von **2** auf und führt zu einer Quartett-Aufspaltung aller Resonanzen des  $\text{AB}_4\text{X}$ -Spektrums.

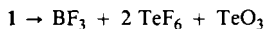
### Thermolyse von **1**

**1** ist bis  $130^\circ\text{C}$  thermisch stabil. Dies ist unerwartet, da vergleichbare Verbindungen mit Fluor in  $\beta$ -Stellung zum Bor, wie etwa  $\text{B}(\text{OCF}_3)_3$ <sup>12)</sup>,  $\text{B}(\text{SCF}_3)_3$ <sup>13)</sup> oder  $\text{B}(\text{OSO}_2\text{F})_3$  bereits ab  $-20^\circ\text{C}$  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  $\text{LiOTeF}_5$  erhalten wird<sup>14)</sup>, gegenüber der Polymerisation deutlich zurück. Wie Thermolyseversuche im Massenspektrometer zeigen, ist die größte Bildungstendenz für **4** in der Gasphase und bei geringen Konzentrationen an  $\text{OTeF}_4$  gegeben. Das Hauptprodukt der Thermolyse von **1** im Autoklaven ist jedoch das durch endständige  $\text{F}_5\text{TeO}$ -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 erhalten<sup>15-17)</sup>. 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  $200^\circ\text{C}$  führt zu einem allmählichen Abbau der Polymeren unter Bildung von  $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ ,  $\text{TeF}_6$  und  $\alpha\text{-TeO}_3$ . Ab  $280^\circ\text{C}$  beginnt auch Bis(pentafluortellur)oxid zu zerfallen, so daß bei  $350^\circ\text{C}$  die Thermolyse von **1** durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben wird:



### Experimenteller Teil

$^{11}\text{B}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{125}\text{Te}$ -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.

$\text{HOTeF}_5$  und  $\text{CsOTeF}_5$  wurden nach Literaturmethoden<sup>18,2)</sup> dargestellt.

*Bor-tris[pentafluorotellurat(VI)]* (**1**): Auf 4.68 g (39.9 mmol)  $\text{BCl}_3$  werden 28.68 g (119.7 mmol)  $\text{HOTeF}_5$  kondensiert. Man läßt bei  $-60^\circ\text{C}$  reagieren. Gebildetes  $\text{HCl}$  und mitgerissenes  $\text{BCl}_3$  werden in einem Expansionsgefäß aufgefangen.  $\text{HCl}$  wird bei  $-90^\circ\text{C}$  von  $\text{BCl}_3$  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 ( $\nu_3BO$ ), 740 ss, 725 ss, 705 s (TeO, TeF), 615 m ( $\nu_2BO$ ), 430  $cm^{-1}$  s ( $\nu_4BO$ ). – 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- $K_\alpha$ ): 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- $K_\alpha$ ): 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 ( $\nu_3BO$ ), 795 m, 720 ss, 675  $cm^{-1}$  s (TeO, TeF). – Raman (Festsubstanz): 1008 schw ( $\nu_3BO$ ), 710 ss, 697 ss (TeO, TeF), 645 s ( $\nu_1BO$ ), 495 m ( $\nu_4BO$ ), 337  $cm^{-1}$  m ( $\nu_2BO$ ). Im IR-Spektrum von **2** als Festsubstanz tritt eine Aufspaltung von  $\nu_3BO$  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 hinweist<sup>19</sup>.

$BCsF_{20}O_4Te_4$  (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) <sup>1a)</sup> F. Sladky, H. Kropshofer und O. Leitzke, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 134. –
- 1) <sup>1b)</sup> O. Leitzke, Inauguraldissertation, Univ. Innsbruck 1973. – <sup>1c)</sup> 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]