

ZUR KENNTNIS VON TRIS(ALKYL- UND -ARYLSELENO)BORANEN

MAX SCHMIDT UND H. D. BLOCK

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 15. Juni 1970)

SUMMARY

Aliphatic selenols and selenophenol form tris(organoseleno)boranes with the boron halides, BCl_3 , BBr_3 and BI_3 . They may also be synthesized from boron halides and sodium organoselenolate in heterogeneous reactions. Reactions of these compounds, easily formed by this method, with some nucleophiles and electrophiles are reported.

ZUSAMMENFASSUNG

Aliphatische Selenole und Selenophenol reagieren mit den Borhalogeniden BCl_3 , BBr_3 und BI_3 zu Tris(organoseleno)boranen. Diese lassen sich auch in heterogener Reaktion aus Borhalogenid und Natrium-organoselenolat gewinnen. Reaktionen der auf diese Weise leicht zugänglichen Verbindungen mit einigen nucleophilen und elektrophilen Reaktionspartnern werden beschrieben.

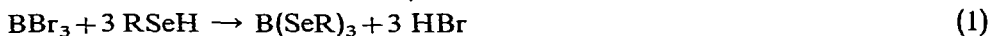
EINLEITUNG

Die Reaktion von Borhalogeniden mit Thiolen ist lange bekannt¹. Sie führt über Dihalogen(alkylthio)boran und Halogenbis(alkylthio)boran zu Tris(alkyl- bzw. -arylthio)boranen. Darüber hinaus sind weitere Umsetzungen veröffentlicht worden, die zur Ausbildung von Bor-Schwefel-Bindungen führen (z.B. Ref. 2). Eine Reaktion der zu Mercaptanen und Thiophenolen homologen Selenole mit Borhalogeniden wurde dagegen bisher noch nicht beschrieben.

Da Alkanselenole jetzt verhältnismässig leicht zugänglich sind³, wollten wir diese Lücke schliessen.

ERGEBNISSE

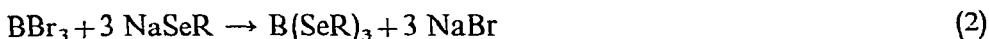
Bortribromid setzt sich in trockenem Schwefelkohlenstoff mit Alkanselenolen im Molverhältnis 1/3 in exothermer Reaktion um. Nach Erlahmen der zunächst heftigen Bromwasserstoff-Entwicklung muss die Reaktion durch dreitägiges Sieden unter Rückfluss zu Ende gebracht werden. Aus den Reaktionsmischungen lassen sich die öligen, schwach gelben Tris(alkylseleno)borane durch Destillation in befriedigenden Ausbeuten abtrennen.



Auf diese Weise werden Tris(äthylseleno)boran $\text{B}(\text{SeC}_2\text{H}_5)_3$ (Sdp. 88–89°/1 mm) in 72.3 %, Tris(isopropylseleno)boran $\text{B}(\text{Se-i-C}_3\text{H}_7)_3$ (Sdp. 95–96°/1 mm) in 63.0 % und Tris(n-butylseleno)boran $\text{B}(\text{Se-n-C}_4\text{H}_9)_3$ (Sdp. 143–145°/1 mm) in 62.1 % Ausbeute erhalten.

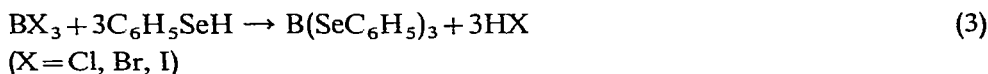
Die Umsetzung mit Selenophenol im Sinne von Gl. (1) verläuft erheblich schneller und ist bei Raumtemperatur bereits nach zwei Tagen beendet. Aus Pentan/Schwefelkohlenstoff kristallisiert Tris(phenylseleno)boran $\text{B}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_3$ in weissen Nadeln vom Schmp. 152–153°; die Ausbeute beträgt 84 %.

Tris(methylseleno)boran $\text{B}(\text{SeCH}_3)_3$ entsteht in 71 % Ausbeute entsprechend Gl. (2) aus Natrium-methanselenolat, NaSeCH_3 , und Bortribromid in heterogener Reaktion bei 72-stündigem Erhitzen in Schwefelkohlenstoff. Die ölige, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit siedet bei 73–75°/1 mm und erstarrt in der Kälte zu farblosen



Kristallen vom Schmp. 10–11°. Nach Gl. (2) lässt sich aus BBr_3 und Natrium-selenophenolat, NaSeC_6H_5 , auch Tris(phenylseleno)boran, $\text{B}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_3$, in 71 % Ausbeute darstellen. Kalium-methanselenolat, KSeCH_3 , ist zur Darstellung von $\text{B}(\text{SeCH}_3)_3$ nicht geeignet; entsprechende Beobachtungen wurden auch bei der Darstellung der analogen Tris(alkylthio)borane, $\text{B}(\text{SR})_3$, aus Borhalogeniden und Alkalimetallmercaptiden gemacht⁴.

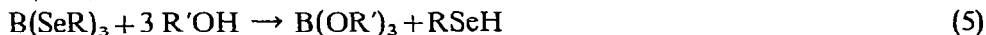
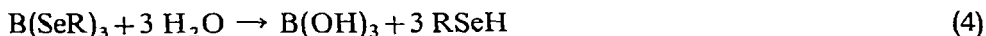
Die Verwendung von Bortrichlorid, das wegen seines niedrigen Siedepunktes (12.5°) schlechter zu handhaben ist, und von Bortrijodid an Stelle von BBr_3 bietet keine Vorteile. Aus Selenophenol und BCl_3 bzw. BI_3 entsteht das Tris(phenylseleno)boran in 78 % bzw. 76 % Ausbeute.



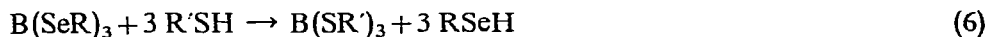
Dagegen können bei der Umsetzung von BCl_3 mit NaSeCH_3 nur 48 % Tris(methylseleno)boran $\text{B}(\text{SeCH}_3)_3$ isoliert werden, auch wenn durch einen Tieftemperaturrückflusskühler (–78°) das Entweichen von Bortrichlorid verhindert wird.

Allen Tris(organoseleno)boranen haftet ein äusserst widerlicher Geruch an; durch Luft und Feuchtigkeit erfolgt schnelle Zersetzung. Gegen Hitze und Lichteinwirkung sind die Verbindungen stabil. In inerten Lösungsmitteln wie Benzol und CS_2 sind sie sehr gut in monomerer Form löslich.

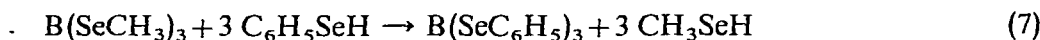
Nucleophile protische Reagenzien bewirken erwartungsgemäss Spaltung der Bor-Selen-Bindungen. So reagieren Wasser und Alkohole mit Tris(organoseleno)boranen äusserst heftig zu Selenol und Borsäure bzw. Trialkoxyboran.



Die Umsetzung mit Thiophenol und Mercaptanen verläuft glatt und noch deutlich exotherm nach Gl. 6.

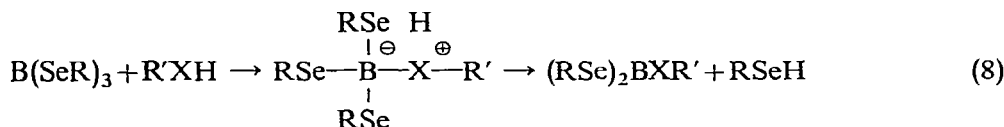


Auch Selenole selbst vermögen gegenüber Tris(alkylseleno)boranen als Nucleophile zu wirken:



Die Umsetzung (7) erfolgt in siedendem Schwefelkohlenstoff in der angegebenen Richtung praktisch quantitativ, da flüchtiges CH_3SeH ständig aus der Reaktionsmischung entfernt wird.

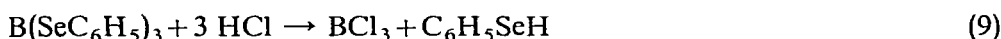
Die genannten Reaktionen verlaufen wohl sicher über einen Komplex mit tetraedrisch koordiniertem Bor, aus dem dann RSeH abgespalten wird.



Trotzdem ist es noch nicht gelungen, stabile tetraedrische Addukte aprotischer Elektronenpaar-Donatoren (z.B. Pyridin) an Tris(alkylseleno)boran zu isolieren.

Die aufgezeigte Reaktivität der Bor-Selen-Bindung ist auf die Abnahme der π -Wechselwirkung zwischen Bor und Chalkogen in der Reihe $\text{O} > \text{S} > \text{Se}$ zurückzuführen.

Wahrscheinlich durch elektrophilen Angriff spaltet trockener Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur das Tris(phenylseleno)boran in Umkehrung der Bildungsgleichung (3) ($\text{X} = \text{Cl}$):



Entsprechend verhält sich Tri-n-butylselenoboran. Demzufolge sind die durch die Gleichungen (1) und (3) beschriebenen Umsetzungen zu Triorganylselenoboranen offensichtlich reversibel:



In den IR-Spektren der Tris(alkylseleno)borane treten jeweils eine sehr starke Bande bei 800 cm^{-1} und eine starke Bande bei $830\text{--}835 \text{ cm}^{-1}$ auf. In diesem Gebiet sind die beiden asymm. B-Se-Valenzschwingungen für ^{10}B und ^{11}B zu erwarten. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde an $\text{B}(\text{SeC}_2\text{H}_5)_3$ [$\tau(\text{CH}_2)$ 7.15; $\tau(\text{CH}_3)$ 8.38] und an $\text{B}(\text{Se-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ [$\tau(\text{CH})$ 6.30; $\tau(\text{CH}_3)$ 8.39] die Kopplungskonstante $J(^{77}\text{Se-C-C-H})$ 12.0 Hz gefunden. Beim $\text{B}(\text{SeCH}_3)_3$ beträgt die Kopplungskonstante $J(^{77}\text{Se-C-H})$ 9.5 Hz.

EXPERIMENTELLES

(1). Ausgangsmaterialien

Zur Gewinnung der Alkanselenole wurden die durch Alkylierung von Dinatriumdiselenid leicht zugänglichen Dialkyldiselenide⁵ mit unterphosphoriger Säure in Diäthylenglykol reduziert³. Spaltung von Dimethyl- und Diphenyldiselenid mit Natrium bzw. Kalium in flüssigem Ammoniak führte zu den entsprechenden Natrium- bzw. Kaliumselenolaten⁶.

(2). Darstellung der Tris(alkyl- und -arylseleno)borane

(a) Aus Bortrihalogeniden und Selenolen. Vorsichtiges Zutropfen der dreifach molaren Menge Selenol in 10 proz. CS_2 -Lösung zu der gut gekühlten Lösung des

Bortribromids in Schwefelkohlenstoff unter Rühren führte zu einer anfänglich sehr heftigen Bromwasserstoff-Entwicklung. Nach Abklingen der Reaktion muss die Reaktionsmischung im Falle der Alkanselenole noch drei Tage zum Sieden unter Rückfluss erhitzt werden; mit Selenophenol ist die Umsetzung schon bei Raumtemperatur nach zwei Tagen beendet. Abziehen des Lösungsmittels und Destillieren des Rückstandes im Vakuum liefern die reinen Tris(alkylseleno)borane. Tris(phenylseleno)boran wird durch Umkristallisieren des nicht flüchtigen Rückstandes aus Pentan/Schwefelkohlenstoff (5/1) in reiner Form gewonnen.

Bei Einsatz von Bortrichlorid muss durch Aufsetzen eines mit Methanol/Trockeneis beschickten Tieftemperaturkühlers das Entweichen von BCl_3 verhindert werden. Mit Bortrijodid wird wie mit BBr_3 verfahren.

(b). Aus Bortrihalogeniden und Alkalimetallselenolaten. Zur kalten, intensiv gerührten Suspension des Alkalimetallselenolats in Schwefelkohlenstoff setzt man das Borhalogenid hinzu. Nach dreitägigem Erhitzen unter Rückfluss wird das Alkalihalogenid abfiltriert, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand wie unter (a) aufgearbeitet.

(3). Reaktionen der Triorganylselenoborane

(a). Die Umsetzungen mit H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeH}$ müssen in verdünnter Lösung in CS_2 oder Benzol durchgeführt werden, da sonst explosionsartige Reaktion erfolgt. Die Reaktionen verlaufen auch in der Kälte spontan. Zur Überführung des Tris(methylseleno)borans in Tris(phenylseleno)boran mit Selenophenol ist mehrstündiges Erhitzen der Komponenten in CS_2 erforderlich. Die Reaktionsprodukte lassen sich meist durch Destillation trennen; $\text{B}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_3$, $\text{B}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{B}(\text{OH})_3$ werden durch Umkristallisieren aus Pentan/Schwefelkohlenstoff bzw. Wasser gereinigt, CH_3SeH wird bei -78° in einer Kühlfalle aufgefangen.

(b). Mehrstündiges Durchleiten eines trockenen HCl -Stromes durch Lösungen von $\text{B}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_3$ in Cyclohexan oder von $\text{B}(\text{SeC}_4\text{H}_9)_3$ in Schwefelkohlenstoff liefert Bortrichlorid, das sich in einer nachgeschalteten, mit Trockeneis gekühlten Falle sammelt, sowie das zugehörige Selenol, das nach Abziehen des Lösungsmittels durch Destillation isoliert werden kann.

TABELLE I

ANALYSENWERTE

Verbindung	C(%)	H(%)	Se(%)	Mol.-Gew.
$\text{B}(\text{SeCH}_3)_3$	ber. 12.31	3.10	80.90	292.81
	gef. 12.2	3.7	80.0	298
$\text{B}(\text{SeC}_2\text{H}_5)_3$	ber. 21.52	4.52	70.73	334.89
	gef. 21.8	3.9	71.1	345
$\text{B}(\text{Se-i-C}_3\text{H}_7)_3$	ber. 28.68	5.62	62.84	376.97
	gef. 28.6	5.4	62.5	371
$\text{B}(\text{Se-n-C}_4\text{H}_9)_3$	ber. 34.39	6.50	56.53	419.05
	gef. 34.5	6.2	56.3	427
$\text{B}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_3$	ber. 45.13	3.16	49.45	479.02
	gef. 44.9	3.2	49.4	488

(4). *Spektren*

IR-Spektren im Bereich von 400–4000 cm^{-1} wurden für Flüssigkeiten an Filmen, für feste Stoffe an Suspensionen in Nujol zwischen KBr-Platten mit dem IR-Spektrophotometer Perkin–Elmer Modell 337 aufgenommen. 5 proz. Lösungen in CS_2 dienen zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren (Varian A 60) gegen TMS als externen Standard.

(5). *Analytische Bestimmungen*

Die Analysenwerte für die neu dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Alle C, H-Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium unseres Institutes durchgeführt. Die gravimetrische Bestimmung des Selen erfolgte nach Wurzschnitt-Aufschluss der Probe und Reduktion zu elementarem Selen mit Hydrazinsulfat in saurer Lösung. Molgewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

LITERATUR

- 1 C. COUNCLER, *J. Prakt. Chem.*, 18 (1878) 371.
- 2 R. H. CRAGG UND M. F. LAPPERT, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 43.
- 3 M. SCHMIDT UND H. D. BLOCK, *Chem. Ber.*, in press.
- 4 J. GOUBEAU UND H. W. WITTMAYER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 270 (1952) 16.
- 5 L. TSCHUGAEFF UND W. CHLOPIN, *Chem. Ber.*, 47 (1914) 1274.
- 6 L. BRANDSMA UND H. E. WIGERS, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82 (1963) 68.

J. Organometal. Chem., 25 (1970) 17–21