

Max Schmidt und Hans D. Block

Zur Komplexbildung zwischen Bor und den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 22. Juli 1970)



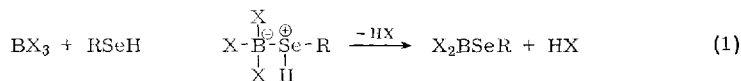
Dialkyl- und Diarylchalkogenide R_2E ($E = S, Se, Te$) sowie Triphenylphosphinchalkogenide $(C_6H_5)_3PE$ ($E = S, Se$) bilden kristalline Komplexe mit den Borhalogeniden BCl_3 , BBr_3 und BI_3 . Ligandenaustauschreaktionen und 1H -NMR-Messungen erlauben eine Einordnung der Reaktionspartner in Reihen steigender Lewis-Basizität bzw. -Acidität.

On the Complex Formation between Boron and the Chalkogen Atoms Sulfur, Selenium, and Tellurium

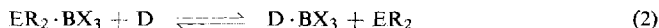
Dialkyl- and diarylchalkogenides R_2E ($E = S, Se, Te$) and triphenylphosphine chalkogenides $(C_6H_5)_3PE$ ($E = S, Se$) easily form crystalline complexes with the boron halides BCl_3 , BBr_3 , and BI_3 . The results of ligand exchange reactions as well as 1H n. m. r. measurements allow conclusions on the Lewis acidity or basicity of the reaction partners.



Für die Darstellung verschiedener Alkylselenoborane durch Einwirkung von Selenolen auf Borhalogenide ist als erster Reaktionsschritt Komplexbildung mit anschließender Halogenwasserstoff-Abspaltung postuliert worden^{1,2)}.



Wir haben nun versucht, die Donator-Eigenschaften von Selen in Dialkylseleniden zu untersuchen und in Beziehung zu anderen Donatoren zu setzen. Für den qualitativen Vergleich der Donatorstärke sind Reaktionen, bei denen in Komplexen ein Ligand gegen einen stärker nucleophilen Partner D ausgetauscht wird — wie in Gleichung (2) formuliert —, das am häufigsten benutzte Kriterium^{3,4)}.



¹⁾ M. Schmidt und H. D. Block, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²⁾ M. Schmidt und H. D. Block, J. organomet. Chem., im Druck.

³⁾ H. C. Brown, J. chem. Soc. [London] 1963, 172.

⁴⁾ J. M. Miller und M. Onyszewski, Canad. J. Chem. 41, 2898 (1963).

In den hier beschriebenen Untersuchungen ist $X = \text{Cl, Br, J}$ und $E = \text{S, Se, Te}$. Die relative Verschiebung der Signale von Substituenten am Donatoratom in den ^1H -NMR-Spektren stellt ein Maß für die elektrophile Wirkung des Borhalogenids dar⁵⁾.

Ergebnisse

Durch Zusammengeben äquivalenter Mengen Borhalogenid und Diorganylchalkogenid bzw. Triphenylphosphinchalkogenid unter äußerer Kühlung in Pentan (Verbindungen **1–14**) bzw. Schwefelkohlenstoff (Verbindungen **15–21**) wurden die in Tab. 1 aufgeführten Komplexe erhalten.

Tab. 1. Dargestellte Addukte

Nr.	Verbindung	% Ausb.	Schmp.
1	$(\text{CH}_3)_2\text{Se} \cdot \text{BCl}_3$	99	100–101°
2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{BCl}_3$	82	4–5°
3	$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Se} \cdot \text{BCl}_3$	80	–13 bis –10°
4	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{BCl}_3$	60	ab 40° (Zers.)
5	$(\text{CH}_3)_2\text{Se} \cdot \text{BBr}_3$	87	117°
6	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{BBr}_3$	88	47°
7	$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Se} \cdot \text{BBr}_3$	82	41°
8	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{BBr}_3$	82	100–101°
9	$(\text{CH}_3)_2\text{Se} \cdot \text{BJ}_3$	88	126–128°
10	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{BJ}_3$	74	133–135°
11	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{BJ}_3$	76	ab 120° (Zers.)
12	$(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BCl}_3$	93	90°
13	$(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BBr}_3$	93	108°
14	$(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BJ}_3$	87	ab 137° (Zers.)
15	$(\text{CH}_3)_2\text{Te} \cdot \text{BCl}_3$	51	98–101° (Zers.)
16	$(\text{CH}_3)_2\text{Te} \cdot \text{BBr}_3$	83	138–142° (Zers.)
17	$(\text{CH}_3)_2\text{Te} \cdot \text{BJ}_3$	75	143–145° (Zers.)
18	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{BCl}_3$	95	168–170° (Zers.)
19	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{BBr}_3$	96	189–191° (Zers.)
20	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PSe} \cdot \text{BCl}_3$	96	173–175° (Zers.)
21	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PSe} \cdot \text{BBr}_3$	95	192–194° (Zers.)

Soweit nicht besonders vermerkt, sind die farblosen Komplexe auch noch oberhalb ihres Schmelzpunktes stabil. Die Addukte der Borhalogenide an Triphenylphosphinsulfid und -selenid zerfallen beim Schmelzen in die Komponenten, während die Addukte des Dimethyltellurids — sie stellen die ersten isolierten Bor-Tellur-Verbindungen überhaupt dar⁶⁾ — langsam auch schon bei Raumtemperatur unter Bildung schwarzer Produkte zerfallen.

⁵⁾ R. E. Schuster, A. Frastietto und T. P. Onak, Chem. Commun. **1967**, 1038.

⁶⁾ A. A. Palko und J. S. Drury, J. chem. Physics **46**, 2297 (1967).

Die in Tab. 2 aufgeführten Ergebnisse der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen für die freien Dimethylchalkogenide und ihre Bortrihalogenid-Addukte lassen sehr deutlich die Wirkung der Komplexbildung erkennen.

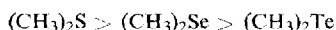
Tab. 2. ^1H -NMR-Daten der freien Dimethylchalkogenide und ihrer Bortrihalogenid-Addukte*)

	E = S		E = Se		E = Te	
	τ_{CH_3}	$J_{\text{B-S-C-H}}$	τ_{CH_3}	$J_{\text{Se-C-H}}$	τ_{CH_3}	$J_{\text{Te-C-H}}$
$(\text{CH}_3)_2\text{E}$	7.87 (1)		7.90 (1)	11.0 Hz	7.83 (1)	21.2 Hz
$(\text{CH}_3)_2\text{E} \cdot \text{BX}_3$						
X = Cl	7.40 (1)		7.52 (1)	8.5 Hz	7.65 (1)	19.5 Hz
X = Br	7.30 (br)		7.43 (1)		7.66 (1)	20.0 Hz
X = J	7.24 (4)	3.7 Hz	7.43 (br)		7.68 (1)	

*) J = Kopplungskonstante für die Kopplung zwischen ^{11}B , ^{77}Se bzw. ^{125}Te und ^1H .

τ = Chemische Verschiebung gegen TMS als ext. Standard. (1) = Singulett, (4) = Quartett, br = breit.

Die erhöhte Abschirmung der Methylprotonen in den Addukten gegenüber den freien Dimethylchalkogeniden läßt auf eine Verstärkung der Komplexbindung von Tellur zu Schwefel schließen:



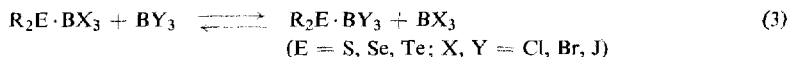
In der Dimethylsulfid-Bortrihalogenid-Reihe steigt die Festigkeit der Koordinationsbindung von Chlorid zu Jodid an, erkennbar an der Abnahme der chemischen Verschiebung in dieser Reihenfolge. Bei der Verbindungsklasse $(\text{CH}_3)_2\text{Se} \cdot \text{BX}_3$ findet sich dieser Effekt nur noch in abgeschwächter Form zwischen Chlorid und Bromid wieder, während er bei den Dimethyltellurid-Addukten überhaupt nicht mehr zu beobachten ist. Offensichtlich wird bei den Borhalogeniden die in folgender Reihe zunehmende Lewis-Acidität



in dem Maße abgeschwächt, wie die Beanspruchung des kleinen Zentralatoms Bor durch stark raumerfüllende Liganden zunimmt. Der Partner $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ stellt selbst für die großen Jod-Atome am Bor keine sonderliche Behinderung dar, während bei der Adduktbildung von BJ_3 mit $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ der Vorteil der stärkeren Lewis-Acidität von BJ_3 gegenüber BBr_3 und BCl_3 durch die beträchtliche Größe des Tellur-Atoms wieder aufgehoben wird. In der Literatur sind eine Reihe von Beispielen für eine starke Abhängigkeit der Koordinationsfähigkeit des Bors von der Raumerfüllung des zu bindenden Partners beschrieben⁵⁻⁷⁾. Im Komplex mit der stärksten Bor-Chalkogen-Bindung, dem $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BJ}_3$, führt die Kopplung der Kernspins $^{11}\text{B}-\text{S}-\text{C}-^1\text{H}$ zu einer Quartett-Aufspaltung des ^1H -Signals, $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BBr}_3$ liefert ein verbreitertes, aber nicht aufspaltbares Signal; die Protonen von $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BCl}_3$ erscheinen als Singulett. Mit abnehmender Bor-Chalkogen-Bindungsstärke verschwindet also auch die Kopplung zwischen ^{11}B und ^1H .

⁷⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **100**, 3353 (1967).

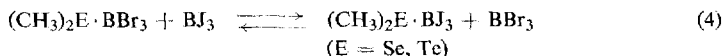
Zur Stützung der aus den NMR-Spektren gezogenen Schlüsse wurden Ligandenaustauschreaktionen durchgeführt. Die Umsetzung der dargestellten Addukte mit den anderen Borhalogeniden im Sinne von Gleichung (3) führt zum jeweils stabilsten Addukt und setzt das schwächer acide Borhalogenid frei.



Gegenüber Dimethylsulfid ergibt sich dabei die Reihe zunehmender Lewis-Acidität:



Dagegen erfolgt in den Komplexen des Dimethylselenids und Dimethyltellurids zwar noch eine vollständige Verdrängung des Bortrichlorids durch BBr_3 und BJ_3 , jedoch führt Reaktion (4) bei Raumtemperatur nur zu einem Gleichgewicht:

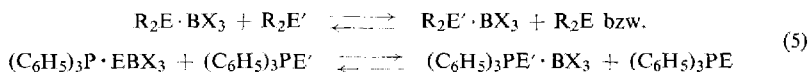


Bezüglich der Lewis-Acidität gegenüber $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ ergibt sich also:



Auch für Triphenylphosphinsulfid und -selenid ist BBr_3 ein stärkerer Elektronenpaar-Akzeptor als BCl_3 .

Der Verlauf der Umsetzung von Bortrihalogenid-Komplexen mit Nucleophilen nach Gleichung (5) läßt auf die Festigkeit der Bor-Chalkogen-Bindung schließen.



Dabei wird der stärker nucleophile Ligand an das Borhalogenid gebunden, der schwächer nucleophile Partner wird aus dem Komplex verdrängt. Für BCl_3 und BBr_3 ergibt sich folgende Reihe zunehmender Lewis-Basizität:



Diese Reihenfolge gilt, mit Ausnahme der hier nicht untersuchten BJ_3 -Komplexe mit Triphenylphosphinchalkogeniden, auch für BJ_3 .

Zusammenfassung

Durch ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung und durch Ligandenaustauschreaktionen wurde ein sterischer Einfluß von Liganden, deren Donator ein Chalkogen ist, auf die wirksame Lewis-Acidität von Bortrihalogeniden festgestellt. Dimethylchalkogenide und Triphenylphosphinchalkogenide ließen sich in eine Reihe zunehmender Nucleophilie gegenüber Borhalogeniden einordnen. In diesem Zusammenhang wurden auch die ersten stabilen Verbindungen mit kovalenter Bor-Tellur-Bindung hergestellt.

Dem Verband der Chemischen Industrie, „Fonds der Chemischen Industrie“, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Förderung unserer Untersuchungen.

Tab. 3. Analysen der Produkte

Verbindung		C	H	Halogen	S bzw. Se
$(\text{CH}_3)_2\text{Se} \cdot \text{BCl}_3$ (226.2)	Ber. Gef.	10.62 10.19	2.67 2.83	47.02 47.4	34.90 34.7
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{BCl}_3$ (254.3)	Ber. Gef.	18.89 18.97	3.96 3.68	41.83 41.0	
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Se} \cdot \text{BCl}_3$ (282.3)	Ber. Gef.	25.53 26.30	5.00 5.44	37.68 37.1	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{BCl}_3$ (350.4)	Ber. Gef.	41.14 42.2	2.88 3.01	30.36 29.8	
$(\text{CH}_3)_2\text{Se} \cdot \text{BBr}_3$ (359.6)	Ber. Gef.	6.68 6.76	1.68 1.89	66.67 66.3	21.96 21.6
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{BBr}_3$ (387.7)	Ber. Gef.	12.39 12.84	2.60 2.71	61.85 61.9	
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Se} \cdot \text{BBr}_3$ (415.7)	Ber. Gef.	17.34 17.45	3.40 3.48	57.67 57.1	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{BBr}_3$ (483.7)	Ber. Gef.	29.79 29.5	2.08 1.7	49.56 49.0	
$(\text{CH}_3)_2\text{Se} \cdot \text{BJ}_3$ (500.6)	Ber. Gef.	4.80 4.91	1.21 1.32	76.06 75.9	15.77 15.6
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{BJ}_3$ (528.6)	Ber. Gef.	9.09 9.20	1.91 2.00	72.02 72.7	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{BJ}_3$ (624.7)	Ber. Gef.	23.07 23.0	1.61 1.71	60.95 60.9	
$(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BCl}_3$ (179.3)	Ber. Gef.	13.40 13.5	3.37 3.55	59.32 60.0	17.88 17.6
$(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BBr}_3$ (312.7)	Ber. Gef.	7.68 7.5	1.93 2.1	76.67 76.7	
$(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BJ}_3$ (453.7)	Ber. Gef.	5.30 5.38	1.33 1.49	83.92 83.4	
Verbindung		C	H	Halogen	S bzw. Se
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{BCl}_3$ (411.6)	Ber. Gef.	52.53 52.3	3.67 3.51	25.85 25.6	7.79 7.9
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS} \cdot \text{BBr}_3$ (544.9)	Ber. Gef.	39.68 40.0	2.77 2.79	44.00 44.8	5.88 6.0
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PSe} \cdot \text{BCl}_3$ (458.4)	Ber. Gef.	47.16 47.40	3.30 3.11	23.20 22.9	17.22 17.2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PSe} \cdot \text{BBr}_3$ (591.8)	Ber. Gef.	36.53 36.72	2.55 2.72	40.51 40.6	13.34 13.6
Verbindung		C	H	Halogen	Te
$(\text{CH}_3)_2\text{Te} \cdot \text{BCl}_3$ (274.9)	Ber. Gef.	8.74 8.66	2.20 2.08	38.70 38.9	46.42 46.5
$(\text{CH}_3)_2\text{Te} \cdot \text{BBr}_3$ (408.3)	Ber. Gef.	5.88 5.75	1.48 1.52	58.72 58.4	31.26 31.3
$(\text{CH}_3)_2\text{Te} \cdot \text{BJ}_3$ (549.2)	Ber. Gef.	4.37 4.35	1.10 1.21	69.32 69.1	23.23 23.4

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung der Komplexe

a) Lösungen von 10 bis 15 mMol *Diorganylchalkogenid* in 30 ccm Pentan (**1–14**) oder 20 ccm CS₂ (**15–17**) werden zu einer auf 0° gekühlten Lösung der äquiv. Menge *Borhalogenid* in 30 ccm desselben Lösungsmittels getropft. Die Addukte fallen zumeist sofort in gut ausgebildeten Kristallen an. Zur Vervollständigung der Fällung läßt man einige Std. bei –30° stehen, filtriert über eine Umkehrfritte, wäscht dreimal mit 10 ccm kaltem Pentan und trocknet bei Raumtemperatur i. Ölpumpenvak. Die Komplexe des Bortrichlorids mit (C₂H₅)₂Se, (i-C₃H₇)₂Se und (C₆H₅)₂Se isoliert man vorteilhafter, indem man sie durch ein mit Aceton/Trockeneis gekühltes Allihn'sches Rohr absaugt und bei –20° i. Vak. trocknet.

b) Zur Darstellung der *Addukte von Triphenylphosphinsulfid und -selenid* wird eine gesättigte Lösung der äquivalenten Menge *Triphenylphosphinchalkogenid* in CS₂ zu 10 bis 15 mMol *Bortrialogenid* in 20 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben. Die äußerst schwer löslichen Komplexe fallen sofort aus. Man erhitzt noch kurz zum Sieden und sammelt die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle auf einer Umkehrfritte, wäscht mit wenig CS₂ und trocknet i. Vak.

2. Ligandenaustauschreaktionen

a) Die Umsetzungen nach Gleichung (3) wurden in der Weise vorgenommen, daß zu der Suspension von etwa 10 mMol eines *Adduktes* in 40–50 ccm CS₂ die äquivalente Menge *Bortrialogenid* in 10 ccm CS₂ hinzugesetzt wurde. Zur Vervollständigung der Reaktion ließ man noch einige Std. bei Raumtemperatur rühren, kühlte dann auf –30° und isolierte anschließend die kristallisierte Phase mittels Umkehrfritte.

b) Für die Reaktionen im Sinne von Gleichung (5) wurden Lösungen äquivalenter Mengen *Diorganylchalkogenid* in ca. 10 ccm CS₂ zu Suspensionen von etwa 10 mMol des jeweiligen *Adduktes* in 40–50 ccm CS₂ gegeben. *Triphenylphosphinsulfid* und -selenid wurden als gesättigte Lösungen in CS₂ eingesetzt. Die Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgte wie unter 2a).

[253/70]