

Die ersten Organobor-Tellur-Verbindungen^[1]

Roland Köster^{*a}, Günter Seidel^a, Wilhelm Schübler^a und Bernd Wrackmeyer^b

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^a,

Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45466 Mülheim an der Ruhr, Germany

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth^b,
Universitätsstraße 30, D-95447 Bayreuth, Germany

Eingegangen am 25. August 1994

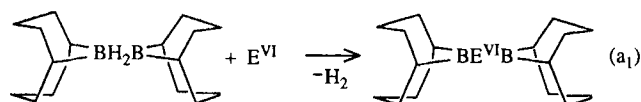
Key Words: 9-Chloro-9-BBN / Sodium tellurides / Tellurides, bis(1,5-cyclooctandiylboryl) / Reduction of water with (9-BBN)₂Te / Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonane)

The First Organoboron-Tellurium Compounds^[1]

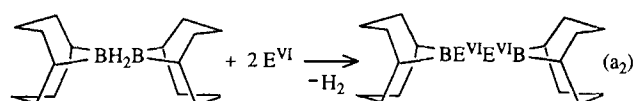
Na₂Te and Na₂Te₂, prepared from Te and Na[Et₃BH], react with 9-Cl-9-BBN to form bis(1,5-cyclooctanediylboryl) telluride (**1**) and bis(1,5-cyclooctandiylboryl) ditelluride (**2**), resp.

1 reacts with water to give elemental Te, (9-BBN)₂O, and (9H-9-BBN)₂.

Vor einigen Jahren berichteten wir über die Herstellung der vier Bis(1,5-cyclooctandiyl)mono- und -dichalkogenide (9-BBN)₂E^{VI} (E^{VI} = S, S₂^[2a], Se, Se₂^[2b]) aus (9H-9-BBN)₂ mit elementarem Schwefel oder Selen nach den Gl. (a₁) und (a₂).



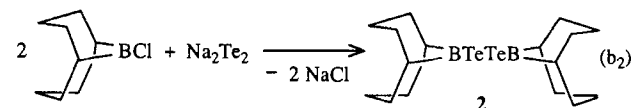
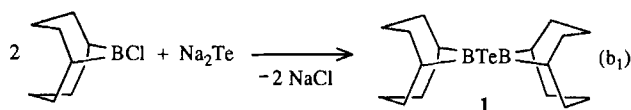
$$\text{E}^{\text{VI}} = \frac{1}{8}\text{S}_8, \frac{1}{x}\text{Se}_x$$



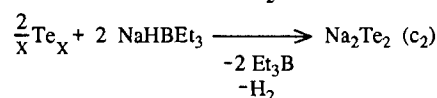
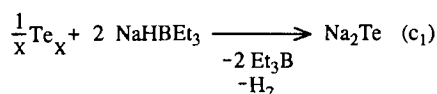
Nachfolgend beschreiben wir die präparative Gewinnung der beiden ersten Organobortelluride (9-BBN)₂Te_n **1** (*n* = 1) und **2** (*n* = 2)^[3] sowie deren spektroskopische Charakterisierung. Über Herstellung und Struktur eines monomeren Organoaluminiumtellurids ist erst kürzlich berichtet worden^[4].

Herstellung und Charakterisierung der Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)telluride

Im Gegensatz zu Schwefel und Selen wird elementares Tellur von (9H-9-BBN)₂ beim Erhitzen nicht reduziert. Reines (9-BBN)₂Te (**1**) konnten wir jetzt aber aus frisch hergestelltem Dinatriumtellurid Na₂Te mit der doppelten Menge 9-Cl-9-BBN in siedendem Toluol nach Gl. (b₁) herstellen. Dinatriumditellurid Na₂Te₂ reagiert mit zwei Äquivalenten 9-Cl-9-BBN nach Gl. (b₂) unter Bildung von (9-BBN)₂Te₂ (**2**).



Beide Natriumtelluride (Na₂Te, Na₂Te₂) wurden aus elementarem Tellur mit dem Borat NaHBEt₃ in heißem Mesitylen nach den Gl. (c₁) bzw. (c₂) hergestellt.

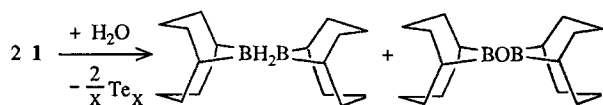


Experimentell ist das Monotellurid Na₂Te unter striktem Feuchtigkeits- und Luftausschluß mit der halben Menge 9-Cl-9-BBN in siedendem Toluol umgesetzt worden. So stört das quantitativ entfernte Chlorboran bei der Aufbereitung nicht. Das Reaktionsprodukt enthält i. Vak. sublimierbares **1** sowie nichtflüchtiges **2**, das vermutlich aus den Ditellurid-Anteilen Na₂Te₂ im Natriumtellurid-Gemisch gebildet wird. Während das reine Monotellurid **1** spektroskopisch (¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹²⁵Te) vollständig charakterisiert werden konnte, ist das äußerst schwer lösliche Ditellurid **2** lediglich im Gemisch mit **1** gekennzeichnet worden. **1** und **2** haben voneinander getrennte ¹¹B-NMR-Signale (δ = 93.5; 87) und tauschen demnach die 9-BBN-Reste nicht oder allenfalls nur langsam miteinander aus. Eine halbquantitative Bestimmung beider Telluride im Gemisch ist somit ¹¹B-NMR-spektroskopisch möglich.

Festes (9-BBN)₂-Tellurid **1** schmilzt bei 110°C zu einer roten Flüssigkeit und löst sich bei Raumtemperatur in Toluol. Im EI-

Massenspektrum von **1** treten die Molekülpeaks für $C_{16}H_{28}B_2^{130}Te$ und $C_{16}H_{28}B_2^{128}Te$ mit nahezu gleicher Intensität auf (m/z 372, 370). Bei $(9-BBN)_2Te_2$ (**2**) ist das $^{130}Te/^{128}Te$ -Isotopenmuster mit den drei Molekülmassen m/z 502, 500 und 498 charakteristisch. **1** und **2** unterscheiden sich auch ^{13}C -NMR-spektroskopisch (s. experimenteller Teil).

Die Organobortelluride **1** und **2** sind wie die $(R_2Al)_2Te$ -Verbindung $[R = CH(SiMe_3)_2]$ ^[4] extrem feuchtigkeitsempfindlich. Bereits die Herstellung von **1** und **2** nach den Gl. (b₁) bzw. (b₂) liefert vielfach Lösungen, in denen neben den ^{11}B -NMR-Signalen der Telluride **1** ($\delta = 93.5$) und **2** (87) auch ^{11}B -Resonanzen bei $\delta = 58$ und 27 auftreten, die den nach Gl. (d) entstandenen Verbindungen $(9-BBN)_2O$ ^[5a] und $(9H-9-BBN)_2$ ^[5b] zuzuordnen sind. Auch das reine, gelöste Monotellurid **1** reagiert beim Überleiten von nicht ausreichend getrocknetem Argon sofort unter Abscheiden von elementarem, schwarzem Tellur und unter Bildung der beiden 9-BBN-Verbindungen.



Dabei bildet $(9-BBN)_2Te$ (**1**) mit Wasser zunächst vermutlich die Verbindungen 9-HO-9-BBN und 9-HTe-9-BBN. Aus dem 9-Hydrotellurid entsteht unter 1,1-Eliminierung sofort elementares Tellur. Tellurwasserstoff TeH_2 dürfte als Zwischenprodukt nicht auftreten. Die Reaktion des Tellurids **1** mit D_2O haben wir nicht untersucht.

Zur NMR-Spektroskopie der Organobortelluride **1** und **2**

Die geringere magnetische Abschirmung der ^{11}B -Kerne in den $(9-BBN)_2$ -Telluriden **1** ($\delta^{11}B = 93.5$) und **2** (87) ist im Vergleich mit den bei den Schwefel- (83.7; 78.1)^[2a] und Selen-Analoga (88.3; 84.1)^[2b] gefundenen Werten vor allem auf die Änderung der BE^{VI} - σ -Bindungssphäre ($E^{VI} = S, Se, Te$) zurückzuführen als Folge des mehr elektropositiven Charakters von Tellur. Bei den Tellur-Derivaten treten gegenläufige Effekte auf: (i) Der „Schweratomeinfluss“ des Tellurs, der auf relativistischen Effekten beruht^[6] und eine größere Abschirmung des benachbarten Kerns mit sich bringt; (ii) der elektropositive Charakter des Tellurs, der eine Verringerung des HOMO/LUMO-Abstands bedingt und damit entschirmend wirkt, insbesondere beim trigonal-planar umgebenen ^{11}B -Kern. Ähnlich gegenläufige Effekte kennt man auch bei den Borhalogeniden. Für die 9-Hal-9-BBN-Verbindungen wird die analoge Reihung der $\delta^{11}B$ -Werte beobachtet (Tab. 1). Geht man von den Diorganoboromonohalogeniden R_2BHal zu den Organobor-dihalogeniden $RBHal_2$ über (z.B. $EtBHal_2$), gewinnt der „Schweratomeinfluss“ zunehmend an Bedeutung und erreicht bei BI_3 mit $\delta^{11}B = -7.1$ für Borane einen Höhepunkt, vgl. auch $\delta^{11}B[BI_4]^- = -127.7$ ^[7].

Tab. 1. Vergleich der ^{11}B -NMR-Signallagen von Chalkogeniden und Halogeniden der 9-BBN-Verbindungen

| Monochalkogenide | Dichalkogenide | Halogenide |
|--------------------|--------------------|---------------|
| 1 93.5 | 2 87.0 | 1 84.2 |
| 1 (Se) 88.3 | 2 (Se) 84.0 | Br 82.2 |
| 1 (S) 83.7 | 2 (S) 78.1 | Cl 78.6 |

Die geringe Löslichkeit, insbesondere von **2**, bereitet Probleme bei der Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren. Die $\delta^{13}C^{\alpha}(B)$ -Daten für **1** (übrige Werte: $\delta^{13}C^{\beta} = 33.6$, $C^{\gamma} = 23.2$) bestätigen das aus den

$\delta^{11}B$ -Werten gewonnene Bild. Die breiten $\delta^{13}C^{\alpha}(B)$ -Resonanzsignale finden sich bei relativ hoher Frequenz ($\delta = 38.8$) im Vergleich mit $\delta^{13}C = 33.6$ für **1**(S)^[2a] und **1**(Se)^[2b]. Dies stimmt mit der Vorstellung überein, daß die TeB-Bindung das σ -Bindungsgerüst am Boratom destabilisiert. Für **2** wurden ^{13}C -NMR-Spektren bei Raumtemperatur und auch bei 60°C erhalten, die auf eine gehinderte Drehbarkeit um die TeB-Bindung schließen lassen. Es besteht Nichtäquivalenz der $^{13}C^{\alpha}(B)$ - ($\delta = 30.6$, 27.8) und der $^{13}C^{\beta}$ -Kerne ($\delta = 34.0$, 33.7), während für die $\delta^{13}C^{\gamma}$ -Kerne nur ein Signal auftritt ($\delta = 23.8$). Dies steht im Gegensatz zu den Befunden für **2**(S)^[2a] und **2**(Se)^[2b].

Die ^{125}Te -NMR-Messungen bereiten größte Probleme, da bei Raumtemperatur und darüber aufgrund partiell relaxierter skalarer Kopplungen $^1J(^{125}Te^{11}B)$ mit merklich verbreiterten ^{125}Te -NMR-Signalen zu rechnen ist. Die Messung bei niedrigerer Temperatur („Quadrupol-Entkopplung“) scheidet wegen der geringen Löslichkeit von **1** und **2** aus. Bei steigender Temperatur nimmt zwar die Löslichkeit zu, gleichzeitig werden jedoch auch zunehmende Linienbreiten der ^{125}Te -NMR-Signale erwartet, da dann die Ausmittelung der skalaren Kopplung weniger wirksam ist. Für **1** gelang es nach einer Meßzeit von 12 h, ein breites Signal mit $h_{1/2} = 350$ Hz bei $\delta^{125}Te = +375$ zu registrieren. Der $\delta^{125}Te$ -Wert findet sich im Erwartungsbereich, legt man die bekannte Korrelation von $\delta^{125}Te$ mit $\delta^{77}Se$ zugrunde^[8].

Ergebnis und Ausblick

Die ersten Organobor-Tellur-Verbindungen $(9-BBN)_2Te_n$ ($n = 1, 2$) mit dreifach koordinierten Boratomen sind gegenüber Luft und Feuchtigkeit äußerst empfindliche Feststoffe, die als lagerfähige Reagenzien zur Übertragung von Tellur auf organische Verbindungen kaum eine Rolle spielen dürften, ganz im Gegensatz zur Anwendung der entsprechenden Organobor-Schwefel- und -Selen-Verbindungen^[2]. Die Reaktion von Wasser zeigt die hohe Reaktivität von **1** und eröffnet ein Feld zu weiteren Untersuchungen mit den neuen Organobortelluriden.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden bei striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in zuvor gründlich ausgeheizten Glasgefäßen unter Argon als Schutzgas durchgeführt. – Elementaranalysen (C, H, B, Na, Te): Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr. – Schmelzpunkte: Gallenkamp Melting Point Apparatus. – DSC^[9]: DuPont 9900 einschließlich Einwäge-Vorrichtung für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben. – EI-MS^[10]: Finnigan MAT 311A/DF (70 eV). – 1H -NMR^[11]: Bruker AC 200. – Die ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Spektren von **1** und **2** wurden in 5-mm-Röhrchen von gesättigten Lösungen in $[D_8]Toluol$ aufgenommen. Geräte: Bruker AM 500, AC 300 und ARX 250, ausgestattet mit Multikernereinheiten. Als Referenz dienten Me_4Si [$\delta^{13}C$ ($[D_8]Toluol$) = 20.4], externes $Et_2O \cdot BF_3$ [$\delta^{11}B$; $\Xi(^{11}B) = 32.083971$ (MHz)] und externes Me_2Te [$\delta^{125}Te$; $\Xi(^{125}Te) = 31.549802$ (MHz)].

Ausgangsverbindungen: $(9H-9-BBN)_2$ ^[12], $NaHBEt_3$ ^[13] und 9-Cl-9-BBN^[14] standen aus eigener Herstellung zur Verfügung. 99.99proz. Tellur bezog man von der Fa. Fluka. – Die Lösungsmittel ($Toluol$, Mesitylen, $[D_8]Toluol$, Nonan, Et_2O) machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte sie unter Argon auf. – Zur Handhabung der Geräte und des Inertgases für Organobor-Tellur-Verbindungen: Sämtliche für die Herstellung und Messungen von $(9-BBN)_2Te$ u.a. benötigten Glasgeräte müssen zuvor i. Vak. (0.001 Torr) ausgeheizt werden. Das Inertgas (Ar) wird über einen mit $NaAlEt_4$ gefüllten Turm geleitet. Die Reaktionen und NMR-Messungen müssen in abgeschmolzenen Gefäßen durchgeführt werden.

Na_2Te : Aus 7.85 g (61.5 mmol) Tellur in 150 ml Mesitylen und 15.06 g (123.4 mmol) NaHBET_3 erhält man beim 11.5stdg. Erhitzen auf 150°C ca. 1.46 ml H_2 und 16.48 g (98%) Na_2Te . – Na_2Te (173.6): ber. Na 26.5, Te 73.50; gef. Na 26.1, Te 73.61.

Na_2Te_2 : Aus 10.0 g (78.4 mmol) Tellur und 9.56 g (78.4 mmol) NaHBET_3 in 125 ml Mesitylen entwickeln sich beim 6stdg. Erhitzen auf ca. 150°C ca. 0.9 ml H_2 . Man erhält 11.79 g (99.7%) Na_2Te_2 . – Na_2Te_2 (301.2): ber. Na 15.27, Te 84.75; gef. Na 15.54, Te 84.16.

Bis(1,5-cyclooctandiyloboryl)tellurid (1) und ^{11}B -NMR-Nachweis von Bis(1,5-cyclooctandiyloboryl)ditellurid (2): In einem mit getrocknetem Argon gefüllten, mit Schliffstopfen verschlossenem 50-ml-Gefäß wird die zunächst grünliche Suspension aus 1.792 g (10.38 mmol) Na_2Te mit einer Lösung aus 822.4 mg (5.25 mmol) 9-Cl-9-BBN ($\delta^{11}\text{B} = 81$) in 20 ml Toluol ca. 10 h unter Rühren auf 100–110°C erwärmt. Es bildet sich eine NaCl-haltige graubraune Festsubstanz, die von wenig rotbrauner Substanz (1, 2) in einer rotbraunen, klaren Flüssigkeit [$\delta^{11}\text{B} = 93$ (1) mit 87 (2); 58 (BOB); 27 (BH₂B)] überlagert ist. [Test: Beim 1stdg. Überleiten von nicht besonders getrocknetem Argon wird die Lösung durch Te-Abscheidung schwarz, in der Flüssigkeit [$\delta^{11}\text{B} = 87$ (2); 58 (Hauptmenge BOB); 27 (BH₂B)] verschwindet der Anteil an 1]. Nach Filtrieren, Waschen mit Toluol und Trocknen i. Vak. (0.1 Torr) erhält man 1.9 g festes Gemenge aus dunkelgrauem NaCl und rotbraunem 1, außerdem ein rotbraunes Filtrat [$\delta^{11}\text{B} = 93$ (1) mit 87 (wenig 2); 58 (BOB); 27 (BH₂B)], aus dem i. Vak. (0.001 Torr) bei 70–90°C (Bad) ein Sublimat aus ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}$)₂O ($\delta^{11}\text{B} = 58$), ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BH}$)₂ (27) und nur wenig 1 (93 br.) erhalten wird. Aus 1.9 g Feststoff lassen sich bei ca. 130°C/0.001 Torr etwa 120 mg (31%) orangefarbenes, reines 1 mit Schmp. 110°C (rote Schmelze; Sintern ab 105°C) heraussublimieren. – MS (EI), m/z (%): 372 [M^+] (10), 370 (10), 251 (1), 121 (B₁, Basismasse), 93 (48), 79 (25), 67 (10), 53 (15), 41 (21). – ^1H -NMR ([D₈]Toluol): $\delta = 2.47$ (4H), [1.87, 1.80, 1.74 (20H)], 1.32 (4H). – ^{11}B -NMR ([D₈]Toluol): $\delta = 93.5$. – ^{13}C -NMR ([D₈]Toluol): $\delta = 38.8$ (s br., C $^\alpha$), 33.7 (C $^\beta$), 23.3 (C $^\gamma$). – ^{125}Te -NMR ([D₈]Toluol; 157 MHz; 20–60°C, beim Abkühlen Ausfällen von 1): Wegen $^1J(^{125}\text{Te}^{11}\text{B})$ tritt ein breites Signal bei $\delta^{125}\text{Te} = 375$ ($h_{1/2} = 350$ Hz) auf; [$\delta(\text{Me}_2\text{Te}) = 0$, extern]. – $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{Te}$ (369.6): ber. C 51.99, H 7.64, B 5.85; gef. C 52.05, H 7.44, B 5.81.

Bis(1,5-cyclooctandiyloboryl)ditellurid (2): Daten aus Gemisch mit 1: EI-MS (Verdampfungstemp. 140°C; Zers. >150°C), m/z (%): 502 [M^+] (<1), 498 [M^+] (<1), 372 [$\text{M}^+ - \text{Te}$] (10), 121 (B₁, Basismasse). – ^{11}B -NMR ([D₈]Toluol): $\delta = 87.0$ [getrennt von $\delta = 93.5$ (1)]. – ^{13}C -NMR ([D₈]Toluol, 60°C): $\delta = 30.6$, 27.8 [C $^\alpha$ (B)]; 34.0, 33.7 (C $^\beta$); 23.8 (C $^\gamma$).

Bildung von (9-BBN)₂O und (9H-9-BBN)₂ aus 1 mit H₂O-Dampf: Beim Lösen von sublimiertem, reinem 1 in Toluol ($\delta^{11}\text{B} = 93$; sehr wenig 58, 27) bildet sich bei Zutritt von H₂O-Dampf rasch ein rotbrauner Niederschlag (Te) sowie eine gelbe, klare Lösung von (9-BBN)₂O ($\delta^{11}\text{B} = 58$) und (9H-9-BBN)₂ (27).

Stabilität von (9H-9-BBN)₂ in Mesitylen gegenüber H₂O-Dampf (nicht abgeschlossenes Gefäß) (^{11}B -NMR): Beim 2tägigen Überleiten von Ar bei Raumtemp. über eine (9H-9-BBN)₂-Lösung in Toluol ($\delta^{11}\text{B} = 27$) bildet sich eine Lösung mit ^{11}B -NMR-Signalen bei 58 [(9-BBN)₂O] und 27, nach 14 d bei 58 und 56 (9-HO-9-BBN), 84 (R₃B) und 18 (BO₃).

- [1] 121. Mitteilung über Borverbindungen; 120. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2159–2165.
- [2] [2a] R. Köster, G. Seidel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 687–693. – [2b] R. Köster, G. Seidel, M. Yalpani, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1815–1824.
- [3] Die ersten erfolgreichen Versuche mit Telluriden führte G. Seidel 1989 durch. In den Jahren 1991/1992 wurden unsere experimentellen Arbeiten über Organobor-Tellur-Verbindungen von W. Schüßler abgeschlossen.
- [4] W. Uhl, U. Schütz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1994**, *49*, 931–934.
- [5] [5a] R. Köster, W. Schüßler, G. Seidel, *Organomet. Synth.* **1988**, *4*, 460–462. – [5b] R. Köster, M. Yalpani, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 387–394.
- [6] [6a] I. Morishima, K. Endo, T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 3356–3364. – [6b] A. A. Cheremisin, P. V. Schastnev, *J. Magn. Reson.* **1980**, *40*, 459–468. – [6c] P. Pykkö, *Chem. Phys.* **1983**, *74*, 1–7. – [6d] N. C. Pyper, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *96*, 204–210. – [6e] N. C. Pyper, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *96*, 211–217.
- [7] [7a] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds, NMR Grundlagen und Fortschritte*, 14, Springer, Heidelberg, **1978**, S. 125–135. – [7b] B. Wrackmeyer, R. Köster, „Analytik der Organobor-Halogen-Verbindungen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 451–453.
- [8] [8a] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2416–2418. – [8b] G. Kalabin, R. B. Valeev, D. F. Kushnarev, *Zh. Org. Khim.* **1981**, *17*, 947–953.
- [9] A. Dreier, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- [10] D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- [11] ^1H -NMR-Kartei: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- [12] R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 141–149, speziell S. 147–148.
- [13] R. Köster, W. Schüßler, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2259–2262.
- [14] [14a] R. Köster, M. A. Graßberger, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *719*, 169–186. – [14b] R. Köster, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 388–390, 405, 416.

[340/94]