

Neue $-\text{OSeF}_5$ - und $-\text{OTeF}_5$ -Verbindungen

Konrad Seppelt

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 13. Juli 1976

Die Verbindungen $\text{O}_2\text{N}-\text{OSeF}_5$, $\text{OPF}_2-\text{OSeF}_5$, $\text{As}(\text{OSeF}_5)_3$ und $\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_3$ werden beschrieben und ihre Struktur erläutert. Ausgehend vom $\text{As}(\text{OTeF}_5)_3$ gelang durch Fluorierung die Herstellung eines neuen wohldefinierten Oxidfluorids des Tellurs: $\text{trans-F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$.

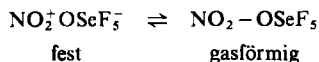
New Derivatives of the $-\text{OSeF}_5$ and $-\text{OTeF}_5$ Groups

The compounds $\text{O}_2\text{N}-\text{OSeF}_5$, $\text{OPF}_2-\text{OSeF}_5$, $\text{As}(\text{OSeF}_5)_3$, and $\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_3$ are described and their structures are discussed. By fluorination of $\text{As}(\text{OTeF}_5)_3$ the new oxide fluoride of tellurium, $\text{trans-F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$, was obtained.

Der OSeF_5 - bzw. OTeF_5 -Ligand gleicht in seinen Eigenschaften einem sehr elektro-negativen, aber großen Halogen. So sind gelegentlich kovalente Verbindungen stabil, die sonst nur mit Fluor gebildet werden können: $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$ ¹⁾, $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ ²⁾, $\text{Br}(\text{OSeF}_5)_3$ ³⁾. Auch treten beide Liganden in ionischer Form auf, $\text{K}^+\text{OSeF}_5^-$ ⁴⁾, $\text{K}^+\text{OTeF}_5^-$ ⁵⁾. Demgegenüber zeigen beide Gruppen im Gegensatz zum Fluor wenig Neigung, als Brückenligand zu wirken, eine Folge der Größe sowie der chemischen Verwandtschaft zum Selen- bzw. Tellurhexafluorid. Kovalente Derivate wie $\text{U}(\text{OTeF}_5)_6$ ⁶⁾ sind in der Regel also überraschend flüchtige Verbindungen. Die Frage war zu stellen, wie sich der strukturelle Reichtum der 5. Hauptgruppe in den $-\text{OSeF}_5$ und $-\text{OTeF}_5$ -Derivaten widerspiegelt.

$\text{NO}_2-\text{OSeF}_5$ (1)

Das 1973 erstmals beschriebene $\text{NO}_2-\text{OSeF}_5$ verbleibt weiterhin das einzige Stickstoffderivat⁷⁾. Es war schon gezeigt worden, daß der fest-gasförmige Übergang dieser Verbindung einer Isomerisierung zwischen ionischer und kovalenter Struktur entspricht:



Diese Beobachtung wurde gestützt auf ¹⁹F-Kernresonanz-, Infrarot- und Raman-Untersuchungen⁷⁾. Wegen seiner Flüchtigkeit läßt sich 1 in schön ausgebildeten, optisch

¹⁾ K. Seppelt, *Angew. Chem.* **84**, 715 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 723 (1972); K. Seppelt und D. Nöthe, *Inorg. Chem.* **12**, 2727 (1973).

²⁾ F. Sladky, *Angew. Chem.* **81**, 536 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 523 (1969); *Monatsh. Chem.* **101**, 1559 (1970).

³⁾ K. Seppelt, *Chem. Ber.* **106**, 157 (1973).

⁴⁾ K. Seppelt, *Chem. Ber.* **105**, 2431 (1972).

⁵⁾ A. Engelbrecht und F. Sladky, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1**, 15 (1965).

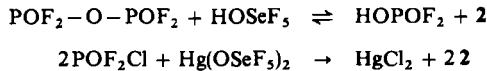
⁶⁾ K. Seppelt, *Chem. Ber.* **109**, 1046 (1976).

⁷⁾ K. Seppelt, *Chem. Ber.* **106**, 1920 (1973).

isotropen Einkristallen züchten. Nach Präzessions- und Einkristall-Diffraktometraufnahmen kristallisiert es in der Raumgruppe *Fm3m*, also im Natriumchloridgitter, mit $a = 8.126 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Röntgenographisch war die Struktur nicht lösbar, weil die hohe Symmetrie des Gitters statistische Orientierungen von Kation und Anion erfordert.

POF₂ – OSeF₅ (2)

Die Darstellung eines gemischten Anhydrids der Difluorophosphorsäure mit HOSeF₅ gelang auf zwei Wegen:



Problematisch an der Verbindung ist die leichte Abspaltbarkeit der POF₂-Gruppe durch Fluorid zu POF₃. Während einerseits die Reindarstellung dadurch außerordentlich erschwert wird, könnte sich 2 als guter Ligandüberträger für die OSeF₅-Gruppe herausstellen. Die Konstitution der Verbindung kann allein schon mit der ¹⁹F-Kernresonanz und ³¹P-Kernresonanz bewiesen werden (siehe Abb. 1).

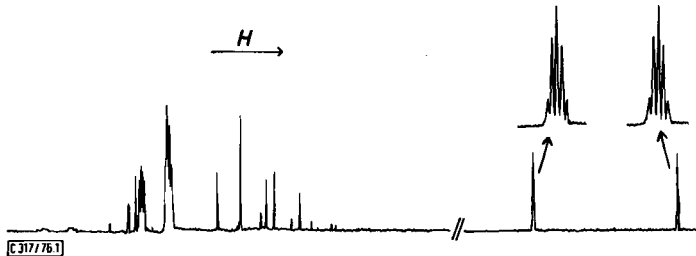
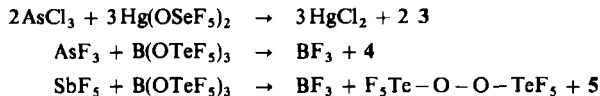


Abb. 1. ¹⁹F-Kernresonanzspektrum von POF₂ – OSeF₅, 56,4 MHz. Das Spektrum läßt sich als AB₄C₂X-Typ beschreiben, wobei wegen der kleinen Kopplungskonstanten J_{AC} , J_{BC} , J_{AX} und J_{BX} der AB₄-Teil fast ideal auftritt, wie er in vielen -OSeF₅- bzw. -OTeF₅-haltigen Verbindungen beobachtet wird⁸⁾

As(OSeF₅)₃ (3), As(OTeF₅)₃ (4), Sb(OTeF₅)₃ (5)

Vom Arsen und Antimon gelang nur die Reindarstellung dreiwertiger Verbindungen:



Die Arsenverbindung 3 ist nicht stabil und zerfällt nach längerem Stehenlassen zu SeF₃⁺AsF₆⁻⁹⁾, F₄SeO₂SeF₄¹⁰⁾ und einer dritten, nicht identifizierten Verbindung. Die hohe Oxidationskraft des sechswertigen Selen ist offensichtlich der Grund für diese Reaktion. Demzufolge ist As(OTeF₅)₃ (4) stabil, weil sechswertiges Tellur weniger stark oxi-

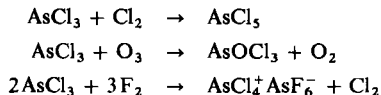
⁸⁾ K. J. Packer und R. K. Harris, J. Chem. Soc. 1961, 4736; K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 399, 65 (1973).

⁹⁾ N. Bartlett und P. L. Robinson, Chem. Ind. (London) 1956, 1351; Proc. Chem. Soc., London 1957, 230; F. Seel und O. Dettmer, Angew. Chem. 70, 163 (1959); Z. Anorg. Allg. Chem. 301, 113 (1959); R. J. Gillespie und H. Whitla, Can. J. Chem. 48, 655 (1970).

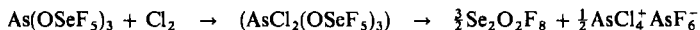
¹⁰⁾ K. Seppelt, Angew. Chem. 86, 103, 104 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 91, 92 (1974); K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 287 (1974).

dierend wirkt. **4** war schon auf anderem Wege erhalten worden¹¹⁾. Die fünfwertige Antimonverbindung $\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_5$ entsteht wohl nur intermediär und zerfällt unter Ligandeliminierung zu $\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_3$ (**5**) und $\text{F}_5\text{Te}-\text{O}-\text{O}-\text{TeF}_5$.

Insbesondere vom Arsen wurde dennoch versucht, zur fünfwertigen Stufe zu gelangen, parallel zu Versuchen, die mit Arsenrichlorid durchgeführt wurden¹²⁾.



Die entsprechenden Reaktionen von **3** und **4** verlaufen jedoch nicht so eindeutig. Die Chlorierung von **3** ergibt lediglich $\text{AsCl}_4^+ \text{AsF}_6^-$ ¹³⁾:

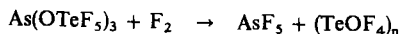


Offensichtlich wird der Ligand hier als SeOF_4 eliminiert, welches in bekannter Weise zum $\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_8$ dimerisiert¹⁰⁾.

Die Tellurverbindung **4** reagiert bei Chlorierung ähnlich. Das eliminierte TeOF_4 polymerisiert zu $(\text{TeOF}_4)_n$, das schon an anderer Stelle erwähnt wurde¹⁴⁾. Das Dimer $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_8$ ¹⁰⁾ ist wohl weniger favorisiert. Daneben entsteht noch etwas TeF_5Cl ¹⁵⁾ in unbekannter Reaktion. (Über das Verbleiben des Arsens siehe das Massenspektrum im experimentellen Teil.) Mit Ozon reagiert **4** nicht. Hier ist offenbar eine Parallele zum AsF_3 vorhanden, das im Gegensatz zum AsCl_3 auch nicht reagiert. Eine Begründung des Verhaltens kann noch nicht gegeben werden.

trans- $\text{F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$ (**6**)

Die Fluorierung des $\text{As}(\text{OTeF}_5)_3$, ausgeführt in einer Mikrofluorierungsapparatur bei -20°C , verläuft einheitlich gemäß:



Tab. 1. Die möglichen Isomeren des $\text{Te}_5\text{O}_4\text{F}_{22}$. Jedes Telluratomben, das nicht fünf Fluoratome trägt, kann geometrisch verschieden substituiert werden

A	B	C
$\text{F}_5\text{Te}-\text{O}-[\text{TeF}_4-\text{O}-]_3-\text{TeF}_5$	$\text{F}_5\text{Te}-\text{O}-\text{TeF}_3-\text{O}-\text{TeF}_4-\text{O}-\text{TeF}_5$ O TeF ₅	$\text{F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$
a: <i>trans-trans-trans</i>	a: <i>sym-trans</i>	a: <i>trans</i>
b: <i>cis-cis-cis</i>	b: <i>sym-cis</i>	b: <i>cis</i>
c: <i>trans-trans-cis</i>	c: <i>asym-trans</i>	
d: <i>trans-cis-cis</i>	d: <i>asym-cis</i>	
e: <i>trans-cis-trans</i>		
f: <i>cis-trans-cis</i>		

¹¹⁾ F. Sladky und H. Kropshofer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 600.

¹²⁾ K. Seppelt, Angew. Chem. 88, 410, 810 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 377, 766 (1976).

¹³⁾ L. Kolditz, Z. Anorg. Allg. Chem. 280, 313 (1955); J. Weidlein und K. Dehnicke, ebenda 337, 113 (1965); H. Preiss, ebenda 380, 45 (1971).

¹⁴⁾ F. Sladky, H. Kropshofer und O. Leitzke, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 134.

¹⁵⁾ G. W. Fraser, R. D. Peacock und P. M. Watkins, Chem. Commun. 1968, 1257.

Wieder kommt es zur Eliminierung des Liganden. Das polymere $(\text{TeOF}_4)_n$ fällt als viskoses Öl an. Es gelang aber, daraus eine kristalline Fraktion abzutrennen, die nach Analyse und Massenspektrum die Formel $\text{Te}_5\text{O}_4\text{F}_{22}$ hat. Wegen der oktaedrischen Umgebung am Tellur sind für eine solche Verbindung zwölf isomere Strukturen denkbar (siehe Tab. 1).

Aus dem ^{19}F -Kernresonanzspektrum (Abb. 2) erkennt man, daß 20 von 22 Fluor-Atomen in Form von OTeF_5 -Gruppen an Tellur gebunden sind. Das beweist die Konstitution C. Da die *cis*-Form Cb zwei verschiedene Paare von OTeF_5 -Gruppen enthält, dieses aber nicht gefunden wird, fällt die Entscheidung zugunsten der *trans*-Form Ca aus (es sei denn, es tritt der sehr unwahrscheinliche Fall ein, daß die verschiedenen OTeF_5 -Gruppen zufällig dieselben chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten haben).

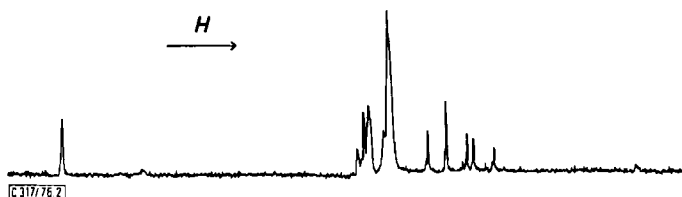


Abb. 2. ^{19}F -Kernresonanzspektrum von *trans*- $\text{F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$ (6), 56,4 MHz, Schmelze 80°C

Daß die Verbindung $\text{Te}_5\text{O}_4\text{F}_{22}$ ausgerechnet in der höchstsymmetrischen Form *trans*- $\text{F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$ auftritt, ist auch im Einklang mit dem hohen Schmelzpunkt der Verbindung. Eine Kristallstrukturanalyse brachte endgültigen Aufschluß über die Struktur¹⁶⁾. Es bleibt aber doch bemerkenswert, daß in 6 die OTeF_5 -Liganden nicht eliminiert werden, wie es bei den Derivaten der fünften Hauptgruppe beobachtet wird. Mit 6 ist ein weiteres gutdefiniertes Oxidfluorid des Tellurs erhalten worden. Die bekannten Oxidfluoride des Tellurs sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2. Die charakterisierten Oxidfluoride des Tellurs

$\text{F}_2\text{Te} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{TeF}_4$	Sdp. $77.5^\circ\text{C}^{10)}$	$\text{F}_5\text{Te}-\text{O}-\text{TeF}_4-\text{O}-\text{TeF}_5$ Sdp. 134.5°C (ob <i>cis</i> oder <i>trans</i> ist nicht bekannt ¹⁸⁾)
$\text{F}_4\text{Te}-\text{O}-\text{TeF}_5$	Sdp. $59.8^\circ\text{C}^{17)}$	
$\text{F}_3\text{Te}-\text{O}-\text{O}-\text{TeF}_5$	Sdp. $81.5^\circ\text{C}^{1)}$	<i>trans</i> - $\text{F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$ Subl. $40^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr

Man erkennt deutlich, daß das Bauprinzip der Telluroxidfluoride immer die oktaedrische Anordnung am Tellur ist, und daß keine Tellur-Sauerstoff-Doppelbindungen vorkommen.

Herrn Dr. R. Geist danke ich für die Aufnahme der Massenspektren, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁶⁾ H. Pritzkow und K. Seppelt, *Angew. Chem.* **88**, 846 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 771 (1976).

¹⁷⁾ A. Engelbrecht, W. Loreck und W. Nehoda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **360**, 88 (1968).

¹⁸⁾ R. Campbell und P. C. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3454.

Experimenteller Teil

¹⁹F-NMR-Spektren: Gerät C-60 HL der Firma Jeol Co., Ltd., 56,4 MHz. — Raman-Spektren: Coderg PH 1. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. — Massenspektren: CH 7 der Firma Varian, Anregungsenergie 75 eV. — Nitrylchlorid und P₂O₃F₄ standen zur Verfügung. Die Ausgangsverbindungen POF₂Cl¹⁹⁾, HOSeF₅¹⁾, Hg(OSeF₅)₂⁴⁾ und B(OTeF₅)₃¹⁴⁾ wurden nach Literaturangaben präpariert.

Nitryl-pentafluoroorthoselenat (1): Die Herstellung erfolgt aus Nitrylchlorid und Hg(OSeF₅)₂, wie schon unter Lit. ⁷⁾ beschrieben. Die Kristalle wurden in einem Kel-F-Röhrchen im dynamischen Vakuum gezüchtet. Die Röntgenaufnahmen erfolgten in einer Präzessionskamera und mit einem Vierkreisdiffraktometer: Raumgruppe *Fm*3*m*, *Z* = 4, *a* = 8.126 Å.

Difluorophosphoryl-pentafluoroorthoselenat (2)

a) 40,0 g (69 mmol) Quecksilber-bis(pentafluoroorthoselenat) werden in einer Trockenbox in ein 100-ml-Edelstahlgefäß mit Stahlventil eingefüllt. Nach dem Evakuieren werden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs 16,5 g (137 mmol) POF₂Cl einkondensiert. Bei Raumtemp. wird 24 h geschüttelt. Danach wird alles Flüchtige i. Vak. abgepumpt und bei -78°C auskondensiert. Nach Kernresonanzmessungen des Rohprodukts ist der Umsatz nicht vollständig, bei absolutem Feuchtigkeitsausschluß (d. h. HF-Freiheit) sind aber keine weiteren Produkte nachweisbar. Bei Gegenwart von HF tritt sofort POF₃ und HOSeF₅ auf. Das Rohprodukt wird im dynamischen Vakuum mehrfach destilliert. Die Fraktion mit dem geringsten Dampfdruck wird gesammelt, Ausb. 9,8 g (26%) 2. Sdp. 62,5°C/760 Torr, Schmp. -62,0°C.

IR (gasf.): 1400 (m), 1062 (schw), 995 (s), 912 (schw), 770 (s), 710 cm⁻¹ (m). — Ra (fl.): 1390 (15, p), 975 (8, dp), 910 (18, p), 774 (5, dp), 725 (35, p), 671 (100, p), 651 (25, dp), 620 (23, p), 601 (19, p), 523 (3, dp), 469 (4, dp), 421 (12, dp), 399 (25, dp), 321 (29, p), 313 (3, Sch, dp), 288 (7, dp), 272 (10, dp), 253 (19, p), 222 (19, p) cm⁻¹. — MS: *m/e* = 276 (F₇O₂PSe⁺, 4%), 257 (F₆O₂PSe⁺, 8%), 238 (F₅O₂PSe⁺, 9%), 175 (F₅Se⁺, 85%), 153 (F₃OSe⁺, 82%), 137 (F₃Se⁺, 100%), 118 (F₂Se⁺, 27%), 115 (FOSe⁺, 48%), 104 (F₃OP⁺, 1,5%), 99 (FSe⁺, 21%), 96 (OSe⁺, 24%), 85 (F₂OP⁺, 15%), 80 (Se⁺, 23%). Die Massenzahlen sind bezogen auf ⁸⁰Se, die Intensitäten schließen alle Isotopen ein. — ¹⁹F-NMR (gebunden CFCl₃, ext.): AB₄-Spektrum der am Selen gebundenen Fluoratome, δ_A = -61,2, δ_B = -75,3 ppm, *J*_{AB} = 219, *J*_{77Se-A} = 1305, *J*_{77Se-B} = 1407 Hz, sowie die *P*-gebundenen Fluoratome: δ_{PF} = +81,7 ppm, *J*_{PF} = 1078, *J*_{PF-B} = 2,0 Hz. — ³¹P-NMR (gegen H₃PO₄ ext.): Triplett δ = -36,4 ppm, *J*_{PF} = 1070, *J*_{P-77Se} = 67,7 Hz.

F₇O₂PSe (274,9) Ber. F 48,4 P 11,3 Se 28,7 Gef. F 48,1 P 10,9 Se 29,1

b) 2 aus HOSeF₅ und P₂O₃F₄: In einen Kel-F-Zylinder mit Kel-F-Hahn werden i. Vak. nacheinander 25,5 g (133 mmol) HOSeF₅ und 20,6 g (0,133 mmol) P₂O₃F₄ einkondensiert und mehrere Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Die Reaktion ist dann weitgehend vollständig, doch sind kernresonanzspektroskopisch immer noch P₂O₃F₄ und HOSeF₅ nachweisbar. Die Aufarbeitung erfolgt durch mehrmalige fraktionierte Destillation im dynamischen Vakuum von -15°C auf -50°C. Das Produkt ist stets mit HOPOF₂ verunreinigt.

Arsen-tris(pentafluoroorthoselenat) (3): 10,4 g (57 mmol) frisch dest. Arsenrichlorid werden zu einer Suspension von 50,0 g (86 mmol) Quecksilber-bis(pentafluoroorthoselenat), gelöst in 200 ml 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan, getropft. Die Reaktionsmischung wird auf 0°C gehalten. Nach 2stdg. Rühren wird vom ausgefallenen Quecksilberchlorid abzentrifugiert, das Lösungsmittel i. Vak. bei -50°C abgepumpt und das reine 3 bei 26°C/10⁻² Torr in einer Mikrodestillationsapparatur destilliert. Erhalten werden 26,0 g (70%) 3 als farblose, an der Luft hydrolysierende Flüssigkeit. Schmp. -14°C.

¹⁹⁾ E. Fluck und W. Stech, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. 1, 29 (1971).

Ra (fl.): 863 (3, p), 761 (Sch, dp), 746 (Sch, dp), 724 (47, p), 651 (100, p), 636 (Sch, dp), 604 (30, p), 575 (Sch, dp), 510 (5, p), 418 (11, dp), 389 (11, dp), 325 (22, p), 289 (1, dp), 277 (1, dp), 215 (14, p), 191 (Sch, dp), 201 (4, dp), 132 (24, p), 88 (5, p) cm⁻¹. — MS: *m/e* = 648 (AsF₁₅O₃Se₃⁺, 0.1%), 495 (AsF₁₂O₂Se₂⁺, 0.8%), 476 (AsF₁₁O₂Se₂⁺, 0.2%), 457 (AsF₁₀O₂Se₂⁺, 0.5%), 285 (AsF₆OSe⁺, 2%), 175 (F₃Se⁺, 4%), 172 (F₄OSe⁺, 12%), 153 (F₃OSe⁺, 100%), 137 (F₃Se⁺, 45%), 143 (F₂OSe⁺, 20%), 132 (AsF₃⁺, 30%), 118 (F₂Se⁺, 8%), 115 (FOSe⁺, 20%), 113 (AsF₂, 70%), 99 (FSe⁺, 7%), 96 (OSe⁺, 7%), 94 (AsF⁺, 9%), 80 (Se⁺, 7%), 75 (As⁺, 5%). — ¹⁹F-NMR: AB₄-Spektrum, δ_A = -74.3, δ_B = -78.2 ppm, J_{AB} = 230, J_{77Se-A} = 1351, J_{77Se-B} = 1316 Hz.

AsF₁₅O₃Se₃ (644.8) Ber. F 44.2 Se 36.7 Gef. F 43.6 Se 37.1

Nach mehrtägigem Stehenlassen ist **3** völlig zersetzt. Drei Produkte sind nachweisbar, von denen zwei einwandfrei identifiziert werden können:

SeF₃⁺ AsF₆⁻ ⁹: Ra (fest): 782 (100), 752 (40), 736 (32), 659 (75), 550 (35), 390 (10), 369 (45), 312 (20) cm⁻¹. — MS: *m/e* = 151 (AsF₄⁺, 100%), 138 (F₃Se⁺, 72%), 132 (AsF₃⁺, 15%), 118 (F₂Se⁺, 25%), 113 (AsF₂⁺, 11%), 99 (FSe⁺, 6%), 94 (AsF⁺, 6%), 80 (Se⁺, 4%), 75 (As⁺, 5%).

Die zweite Substanz ist F₄SeO₂SeF₄¹⁰, das leicht anhand seines charakteristischen ¹⁹F-Kernresonanzspektrums erkannt wurde. Die dritte, unbekannt Substanz, ist sehr hydrolyseempfindlich und weist im Kernresonanzspektrum ein enges Multiplett bei δ = -76.0 ppm auf.

Arsen-tris(pentafluorothotellurat) (4): In einen Stahlbehälter mit Stahlventil werden in einem Handschuhkasten 73.0 g (100 mmol) B(OTeF₃)₃ eingefüllt, anschließend i. Vak. 11.0 g (100 mmol) Arsen-trifluorid einkondensiert. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und mehrere Tage unter gelegentlichem Umschütteln stehen. Anschließend wird das Bortrifluorid abgepumpt, die Flüssigkeit in eine Vakuumdestillationsapparatur übergeführt und destilliert. Man erhält **4** als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, Sdp. 41°C/0.1 Torr, Schmp. -5°C, Ausb. 52.0 g (66%).

Ra (fl.): 902 (6, p), 800 (1, dp), 733 (Sch, dp), 713 (38, p), 665 (100, p), 651 (Sch, dp), 535 (10, p), 455 (15, p), 320 (13, dp), 260 (20, p), 229 (3, dp), 181 (9, p), 126 (13, p), 114 (Sch, dp), 75 (6, p) cm⁻¹. — MS: *m/e* = 798 (AsF₁₅O₃Te₃⁺, 2%), 557 (AsF₁₀O₂Te₂⁺, 8%), 335 (AsF₆OTe⁺, 29%), 225 (F₅Te⁺, 31%), 187 (F₃Te⁺, 100%), 113 (AsF₂⁺, 16%). — ¹⁹F-NMR: AB₄-Spektrum, δ_A = 47.6, δ_B = 37.5 ppm, J_{AB} = 193, J_{125Te-A} = 3568, J_{125Te-B} = 3643 Hz.

AsF₁₅O₃Te₃ (790.7) Ber. As 9.5 F 36.0 Gef. As 9.9 F 36.5

Antimon-tris(pentafluorothotellurat) (5): 2.0 g (9 mmol) Antimonpentafluorid (frisch i. Vak. dest.) und 13.5 g (18.5 mmol) Bor-tris(pentafluorothotellurat) werden getrennt in je 30 ml Trichlortrifluorethan (Frigen 113) gelöst und unter Kühlung zusammengegeben. Es setzt eine leicht exotherme Reaktion unter Gasentwicklung ein (Bortrifluorid). Man läßt bei Raumtemp. 2 h stehen, dabei erfolgt Kristallisation, dazu läßt sich F₃Te-O-O-TeF₅ in der Lösung kernresonanzspektroskopisch nachweisen. Das Kristallisat wird aus trockenem Methylenchlorid umkristallisiert. Ausb. 4.0 g (52%). **5** ist nicht sublimierbar, es zersetzt sich beim Erwärmen, schnell bei 150°C zu einer viskosen Flüssigkeit, welche hauptsächlich wohl polymeres Telluroxidtetrafluorid ist. Der Verbleib des Antimons ist nicht geklärt.

Ra (fest): 716 (24), 706 (Sch), 659 (100), 640 (Sch), 395 (18), 328 (22), 302 (14), 230 (20), 175 (23) cm⁻¹. — Das Massenspektrum der Verbindung zeigt keine antimonhaltigen Ionen, sondern nur Fragmente des polymeren (TeOF₄)_n mit Massenzahlen bis über 1700. **5** ist also nicht unzersetzt flüchtig. — ¹⁹F-NMR (in CH₂Cl₂): AB₄-Spektrum, das auf Grund der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebung von A und B fast zu einer Linie entartet ist, bei δ = 41.0 ppm.

F₁₅O₃SbTe₃ (837.6) Ber. F 34.0 Sb 14.5 Gef. F 34.1 Sb 14.1

Reaktion von As(OSeF₃)₃ (3) mit Fluor: An einer Metallvakuumapparatur wird ein Kel-F-Rohr mit Kel-F-Hahn angeschlossen und mit einer kleinen Menge **3** gefüllt. Dann wird bis zu 1 at Überdruck Fluor aufgepreßt, unter Umschütteln geht eine langsame Reaktion vonstatten. Mit

Hilfe der Kernresonanz kann man folgende Reaktionsprodukte nachweisen: SeF_6 , $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$, $\text{F}_4\text{SeO}_2\text{SeF}_4$ ¹⁰⁾, AsF_5 , AsF_3 sowie HOSeF_5 , welches aus der Reaktion von **3** mit HF stammen muß.

*Reaktion von $\text{As}(\text{OSeF}_5)_3$ (**3**) mit Chlor:* In ein Kernresonanzröhrchen wird **3** eingegeben, darauf wird ein Überschuß Chlor einkondensiert und das Röhrchen abgeschmolzen. Das Kernresonanzspektrum zeigt keine Reaktion an. Daraufhin wird die Lösung bei 0°C mit pyrexglasgefiltertem UV-Licht bestrahlt. Nach der Bestrahlung zeigt das Kernresonanzspektrum das Verschwinden von **3** an sowie das Auftreten von $\text{F}_4\text{SeO}_2\text{SeF}_4$ ¹³⁾ und einem farblosen Festkörper, der auf Grund der Analyse als $\text{AsCl}_4^+\text{AsF}_6^-$ identifiziert wurde¹²⁾.

$\text{As}_2\text{Cl}_4\text{F}_6$ (405.7) Ber. As 36.9 Cl 35.0 F 28.1 Gef. As 37.1 Cl 34.8 F 28.2

*Reaktion von $\text{As}(\text{OTeF}_5)_3$ (**4**) mit Ozon:* Einige Gramm **4** werden in Trichlorfluormethan gelöst und an eine Ozonisierungsapparatur angeschlossen. Bei -50°C findet keine merkliche Absorption statt.

*Reaktion von $\text{As}(\text{OTeF}_5)_3$ (**4**) mit Chlor:* Auch **4** reagiert nur unter Bestrahlung mit elementarem Chlor zu TeF_5Cl und $\text{F}_3\text{Te}-\text{O}-\text{TeF}_5$, nachweisbar mit der ¹⁹F-Kernresonanz, sowie einem viskosen Öl. Dieses zeigt im Massenspektrum die Ionen $\text{As}(\text{OTeF}_5)_3^+$, $\text{As}(\text{OTeF}_5)_2\text{Cl}^+$, $\text{As}(\text{OTeF}_5)_4^+$, $\text{As}(\text{OTeF}_5)_3\text{F}^+$ sowie die Reihe der Polymerfragmente $\text{F}_5\text{Te}-[\text{OTeF}_4]_n^+$ mit $n = 1-5$.

*trans-F₂Te(OTeF₅)₄ (**6**):* 52.0 g (65 mmol) Arsen-tris(pentafluororthotellurat) werden in Trichlorfluormethan gelöst und in einer Kleinfluorierungsapparatur bei -20°C mit elementarem Fluor behandelt. Das Fluor wird zunächst vollständig absorbiert, das Ende der Reaktion ist an einer Gelbfärbung zu erkennen, wenn das Fluor mit dem Lösungsmittel zu reagieren beginnt unter Austritt von elementarem Chlor. Inzwischen ist ein Kristallisat ausgefallen, das im Lösungsmittel nahezu unlöslich ist. Die Lösung ergibt nach dem Eindampfen eine große Menge (40 g) eines hochviskosen Öls, das sicherlich polymeres $(\text{TeOF}_4)_n$ ist¹⁴⁾. Das Kristallisat wird gesammelt und mehrfach bei 50°C i. Ölpumpenvak. sublimiert. Man erhält so **6** in Form farbloser, gelegentlich millimetergroßer Kristalle, Ausb. 4.5 g (10%). Die Substanz ist stabil gegen Hydrolyse. Schmp. 76°C.

Ra (fest): 830 (1), 755 (Sch), 717 (34), 676 (100), 661 (Sch), 489 (6), 430 (Sch), 419 (23), 321 (23), 244 (16) cm⁻¹. - MS: $m/e = 1113$ ($\text{F}_{21}\text{O}_4\text{Te}_5^+$, 1%), 1075 ($\text{F}_{19}\text{O}_4\text{Te}_5^+$, 0.2%), 891 ($\text{F}_{17}\text{O}_3\text{Te}_4^+$, 10%), 853 ($\text{F}_{15}\text{O}_3\text{Te}_4^+$, 2%), 669 ($\text{F}_{13}\text{O}_2\text{Te}_3^+$, 28%), 647 ($\text{F}_{11}\text{O}_3\text{Te}_3^+$, 8%), 631 ($\text{F}_{11}\text{O}_2\text{Te}_3^+$, 6%), 447 (F_9OTe_2^+ , 70%), 425 ($\text{F}_7\text{O}_2\text{Te}_2^+$, 100%), 409 (F_7OTe_2^+ , 46%), 225 (F_5Te^+ , 26%), 203 (F_3OTe^+ , 20%), 187 (F_3Te^+ , 99%). Die Massenzahlen sind bezogen auf das Tellurisotop ¹³⁰Te, die Intensitäten schließen alle Isotopen ein. Metastabile Peaks bei $m/e = 269.9$ und 203.0 belegen den Zerfall von $\text{F}_{13}\text{O}_2\text{Te}_3^+ \rightarrow \text{F}_6\text{Te} + \text{F}_7\text{O}_2\text{Te}_2^+$ und $\text{F}_{17}\text{O}_3\text{Te}_4^+ \rightarrow \text{F}_{10}\text{OTe}_2 + \text{F}_7\text{O}_2\text{Te}_2^+$. - ¹⁹F-NMR (Schmelze bei 80°C, CFCl_3 ext.): AB_4 -Spektrum, $\delta_A = 50.6$, $\delta_B = 38.2$ ppm, $J_{AB} = 177$, $J_{125\text{Te}-\text{F}} = 3587$ Hz, sowie eine einzelne Linie bei $\delta = -3.9$ ppm im Intensitätsverhältnis 1:2 relativ zur Anzahl der OTeF_5 -Gruppen.

$\text{F}_{22}\text{O}_4\text{Te}_5$ (1120.0) Ber. F 37.3 Te 56.9 Gef. F 37.9 Te 55.8

[317/76]