

Darstellung und Eigenschaften von *cis*- und *trans*-(HO)₂TeF₄

Walter Tötsch und Fritz Sladky*

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

Eingegangen am 9. Juli 1981

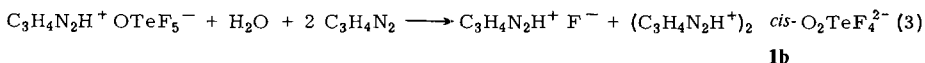
Hydrolyse von Imidazolium-pentafluororthotellurat führt zu Diimidazolium-*cis*-tetrafluororthotellurat (**1b**), Solvolyse von Orthotellursäure in HF/Pyridin zu Monopyridinium-*trans*-tetrafluororthotellurat (**2a**). Aus diesen Salzen werden mit konz. Schwefelsäure *cis*- und *trans*-(HO)₂TeF₄ (**1**, **2**) freigesetzt. **2** ist thermodynamisch stabiler als **1**, Isomerisierung tritt jedoch erst oberhalb 150 °C ein. **2** hydrolysiert innerhalb von Minuten, die Stabilität von **1** in wäßriger Lösung erlaubt die Bestimmung der Säureexponenten: $pK_1 = 0.68$, $pK_2 = 4.99$. In absol. Methanol ist **2** eine etwas schwächere Säure als **1**. Beide Säuren bilden sublimierbare Hydrate, 1:1-Addukte mit Dioxan und mit SO₃ die Verbindungen *cis*- und *trans*-HOTeF₄(OSO₃H) (**1c**, **2c**) und *cis*- und *trans*-TeF₄(OSO₃H)₂ (**1d**, **2d**).

Preparation and Properties of *cis*- and *trans*-(HO)₂TeF₄

Hydrolysis of imidazolium pentafluororthotellurate affords diimidazolium *cis*-tetrafluororthotellurate (**1b**), solvolysis of orthotelluric acid in HF/pyridine yields monopyridinium *trans*-tetrafluororthotellurate (**2a**). From these salts the free acids *cis*- and *trans*-(HO)₂TeF₄ (**1**, **2**) are liberated with conc. sulfuric acid. **2** is thermodynamically more stable than **1**, isomerization proceeds only beyond 150 °C. **2** hydrolyzes within minutes, whereas **1** is stable enough in aqueous solution to allow the determination of the acidity constants: $pK_1 = 0.68$, $pK_2 = 4.99$. In absol. methanol **1** is a somewhat stronger acid than **2**. Both acids form volatile hydrates, 1:1 adducts with dioxane, and with SO₃ *cis*- and *trans*-HOTeF₄(OSO₃H) (**1c**, **2c**) and *cis*- and *trans*-TeF₄(OSO₃H) (**1d**, **2d**).

Bereits 1899 versuchten Weinland und Alfa¹⁾ durch Einwirken von wäßriger HF auf Tellurate, Hydroxylgruppen durch Fluor zu ersetzen. Wir stellten nach ihren Angaben das Salz K₂TeO₃F₂ · 3 H₂O dar. NMR-Spektroskopisch erwies sich die Zusammensetzung als ein Gemisch aus *cis*-Difluororthotellurat neben *sym*- und *asym*-Trifluororthotellurat. 1965 gelang Engelbrecht und Sladky²⁾ die erste gesicherte Darstellung einer Fluororthotellursäure. Solvolyse von Orthotelluraten oder Orthotellursäure in Fluoroschwefelsäure ergibt in praktisch quantitativer Ausbeute Pentafluororthotellursäure, HOTeF₅. Papierchromatographisch wurden bei der Hydrolyse dieser Verbindung weitere Fluororthotellursäuren beobachtet. Kolditz und Fitz³⁾ erhielten in der Folge durch Einengen von Lösungen von Orthotellursäure in Flußsäure und anschließender Fällung mit organischen Basen Salze der Fluororthotellursäuren (HO)_nTeF_{6-n} mit n = 2–4. Diese Verbindungen können dabei jeweils als geometrische Isomerenpaare auftreten. Über die Frage, ob die erhaltenen Substanzen als Isomeregemische vorliegen oder einzelnen Isomeren zuzuordnen sind, konnten nur Vermutungen angestellt werden. Erst Selig⁴⁾ gelang es, mittels ¹⁹F-NMR in den Gleichgewichtsgemischen (HO)₆Te/HF und TeF₆/H₂O Signale für die Mehrzahl der 8 möglichen Fluororthotellursäuren zu beobachten. Eine eindeutige Zuordnung war jedoch nur für die Verbindungen mit Multiplett-Struktur, HOTeF₅, *cis*-(HO)₂TeF₄ (**1**) und *asym*-(HO)₃TeF₃, mög-

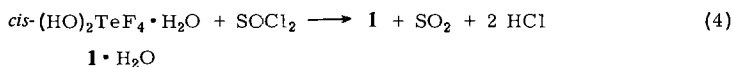
warten. Tatsächlich gelingt es, durch Zugabe der stöchiometrischen Menge Wasser zu einer Lösung von Imidazolium-pentafluororthotellurat in Nitromethan, Diimidazolium-*cis*-tetrafluororthotellurat (**1b**) in quantitativer Reaktion zu fällen [Gl. (3)].



Die Freisetzung der Säuren aus den Salzen erfolgt im Ölpumpenvakuum durch konzentrierte Schwefelsäure bei Temperaturen über 100°C. Bemerkenswert ist, daß dabei die Schwefelsäure entwässert wird und vorerst nur Hydrate der Säuren erhalten werden: *trans*-(HO)₂TeF₄ · ½ H₂O (**2** · ½ H₂O), Schmp. 42°C, und *cis*-(HO)₂TeF₄ · H₂O (**1** · H₂O), Schmp. -8°C, Sdp. 54°C/0.1 Torr. Beide Hydrate können ohne Zersetzung sublimiert bzw. destilliert werden.

Dieses Bestreben zur Adduktbildung ist auch gegenüber anderen Substanzen sehr stark ausgebildet. Beide Säuren bilden mit Dioxan 1:1-Addukte: *cis*-(HO)₂TeF₄ · C₄H₈O₂, Schmp. 152°C, *trans*-(HO)₂TeF₄ · C₄H₈O₂, Schmp. 137°C. Das Addukt mit **1** ist derartig stabil, daß es aus konz. Schwefelsäure absublimiert werden kann.

Die wasserfreien Säuren werden durch Umsetzung der Hydrate mit Thionylchlorid erhalten [Gl. (4)].

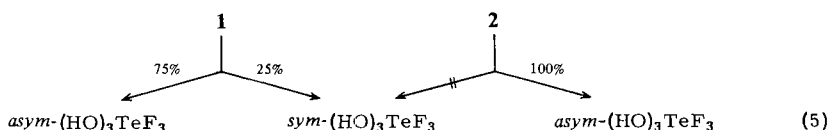


Beide Tetrafluororthotellursäuren sind farblose, leicht sublimierbare, hygroskopische Festsubstanzen: **1**, Schmp. 108°C, **2**, Schmp. 122°C. Beide Säuren sind sowohl in unpolaren (CH₂Cl₂) wie auch in polaren (CH₃CN) Lösungsmitteln gut löslich.

Isomerisierung und Hydrolyse von **1** und **2**

Aus dem Befund, daß bei der Hydrolyse von F₅TeO⁻ bzw. HOTeF₅ ausschließlich *cis*-O₂TeF₃²⁻ bzw. **1** gebildet wird, kann keinesfalls auf eine höhere thermodynamische Stabilität von **1** gegenüber **2** geschlossen werden. Die Produkte der Hydrolyse von TeF₆ erscheinen ausschließlich kinetisch kontrolliert zu sein⁶⁾. Hingegen ist die bevorzugte Bildung von **2** bei der Solvolyse von (HO)₆Te in HF in der größeren thermodynamischen Stabilität dieser Verbindung zu suchen. In Übereinstimmung mit der VSEPR-Theorie erweisen sich bei Isomerisierungsversuchen die *trans*-Tetrafluororthotellurate als thermodynamisch stabiler als die *cis*-Isomeren. Allerdings tritt Isomerisierung von **1** in **2** (in konz. Schwefelsäure) erst oberhalb 150°C ein.

Unerwartet unterschiedlich ist das Verhalten von **1** und **2** gegenüber Hydrolyse. **2** hydrolysiert bereits innerhalb weniger Minuten vollständig und ausschließlich zu *asym*-(HO)₃TeF₃, während **1** über einen Zeitraum von mehreren Tagen im Verhältnis von etwa 1:3 in *sym*- und *asym*-(HO)₃TeF₃ übergeht [Gl. (5)].



Das beobachtete Verhältnis der Hydrolyseprodukte von **1** entspricht nicht dem aus rein statistischen Überlegungen zu erwartenden Verhältnis von 1:1 und ist auch nicht durch Gleichgewichtsverschiebung aufgrund einer Isomerisierung zwischen *sym*- und *asym*-(HO)₃TeF₃ bedingt. Eine Isomerisierung zwischen diesen beiden Verbindungen tritt bei Raumtemperatur nicht ein.

Bestimmung der Säurestärke

Die Hydrolysebeständigkeit von **1** bis etwa pH = 8 ermöglichte die Bestimmung der Säuredissoziationskonstanten bei 20°C durch potentiometrische Titration mit NaOH.

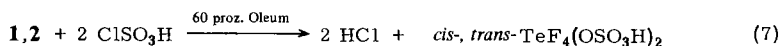
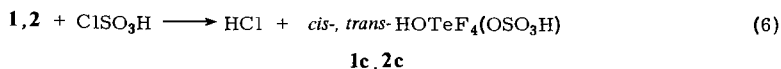
Durch iterative Angleichung der Titrationskurven werden folgende Säureexponenten für **1** erhalten: $pK_1 = 0.68$, $pK_2 = 4.99$. Damit ist **1** bezüglich der Säurestärke in etwa vergleichbar der Oxalsäure ($pK_1 = 1.1$, $pK_2 = 3.62^9$).

Ein quantitativer Vergleich der Säurestärken von **1** und **2** gelang in absolutem Methanol durch UV-spektrophotometrische Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses Indikatorbase zu Indikatorsäure. Als Indikator wurde 4-(Dimethylamino)azobenzol (Dimethylgelb, $pK_b = 10.8$) verwendet. **1** ist die stärkere Säure, das Verhältnis $K_1(1):K_1(2)$ beträgt ca. 1.5.

Mit Pyridin ($pK_b = 8.8$) werden von beiden Säuren nur die Monosalze **1a**, **2a** gebildet, mit Imidazol ($pK_b = 6.9$) wird auch die Abspaltung des zweiten Protons erreicht, unter Bildung von **1b**, **2b**. Die Salze sind in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Dimethylsulfoxid unlöslich. Im Gegensatz zu den freien Säuren tritt bei den Salzen in Lösung bereits bei Raumtemperatur Isomerisierung der *cis*- in die *trans*-Isomeren ein.

cis- und *trans*-HOTeF₄(OSO₃H) (**1c**, **2c**) und *cis*- und *trans*-TeF₄(OSO₃H)₂ (**1d**, **2d**)

Beim Versuch, die Bildung der Hydrate von **1** und **2** bei der Freisetzung aus **1b** und **2a** mit konz. Schwefelsäure durch Verwendung einer etwa 100proz. Schwefelsäure zu vermeiden, wurden Additionsprodukte von **1** und **2** mit SO₃ erhalten. Die Monoschwefelsäuren wurden daraufhin durch gezielte Umsetzung mit Chlorsulfonsäure dargestellt [Gl. (6)].



1d, 2d

Die Bildung der Dischwefelsäuren **1d**, **2d** kann nur durch Reaktion mit 60proz. Oleum erreicht werden [Gl. (7)]. Alle Verbindungen spalten leicht SO₃ ab und sind ohne Reaktion nur in ClSO₃H oder Oleum löslich. **1c** ist die stabilste und flüchtigste dieser Verbindungen, möglicherweise durch Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke. Die stufenweise Anlagerung von SO₃ kann im ¹⁹F-NMR-Spektrum besonders gut bei **1** verfolgt werden. Die Spinsysteme ändern sich, von A₂B₂ ausgehend, über AB₂C wiederum zu einem neuen A₂B₂.

Bemerkenswert ist, daß sich das *cis-trans*-Stabilitätsverhältnis bei diesen Verbindungen gegenüber den Tetrafluororthotellursäuren bzw. deren Anionen gänzlich umkehrt. **2c** etwa isomerisiert ab 100 °C zu 80% in **1c**. Eine destillative Reinigung der Substanzen ist daher nicht möglich. Zusammenfassend kann folgende Reihung für die abnehmende Stabilität von *trans*-Tetrafluororthotelluraten gegenüber den entsprechenden *cis*-Isomeren gegeben werden: O₂TeF₄²⁻ > O(HO)TeF₄⁻ > (HO)₂TeF₄ > HOTeF₄(OSO₃H) > TeF₄(OSO₃H)₂. Diese Reihenfolge dürfte einer abnehmenden Elektronendichte in den Te–O-Bindungen parallel verlaufen.

Kernresonanzuntersuchungen

Die dargestellten Tetrafluororthotellurate wurden durch ¹⁹F- und ¹²⁵Te-NMR charakterisiert (Tab. 1). Entgegen rein qualitativen Überlegungen wird eine Tieffeldverschiebung von δ_{Te} um jeweils etwa 50 ppm pro Ersatz eines Fluoratoms durch eine Hydroxylgruppe beobachtet (TeF₆ (flüss.): δ_{Te} = 544, HOTeF₅(CH₃CN): δ_{Te} = 601⁶⁾). Diese Abnahme der Abschirmung am Tellur ist noch dazu verbunden mit einer gleichlaufenden, allerdings weniger ausgeprägten Abnahme der Abschirmung der Fluoratome (TeF₆ (flüss.): δ_F = -54). Bei Pentafluororthotelluraten ist diese Tendenz für das zu Sauerstoff *trans*-ständige Fluoratom stärker ausgeprägt. Nur in Analogie dazu kann eine Zuordnung der Fluorresonanzen der *cis*-Tetrafluororthotellurate erfolgen: F(*trans*-O) bei tieferem Feld als F(*trans*-F). Parallel mit der Abnahme der Abschirmung von Tellur und Fluor geht eine Abnahme der FF- und TeF-Kopplungskonstanten bei zunehmender Substitution des Tellurhexafluorids (TeF₆ (flüss.): J_{TeF} = 3715 Hz, HOTeF₅(CH₃CN): J_{TeF} = 3339, 3552 Hz, J_{FF} = 190 Hz). Eine Ausnahme bilden die Tetrafluorotellurschwefelsäuren. In ihren kernmagnetischen Daten gleichen diese Verbindungen weitgehend dem Tellurhexafluorid. Für die Dischwefelsäuren liegt δ_{Te} sogar bei höherem Feld als für TeF₆. *trans*-TeF₄(OSO₃H)₂ zeigt die höchste bisher beobachtete ¹²⁵Te-¹⁹F-Kopplungskonstante. Zusammen mit dem Isomerisierungsverhalten dieser Verbindungen ergibt sich somit ein fluorähnlicher Charakter der HOSO₃-Gruppe, wohl als Ergebnis einer vergleichbaren Elektronegativität.

Experimenteller Teil

¹⁹F- und ¹²⁵Te-NMR-Spektren: Geräte EM-360L der Fa. Varian und WP-80 der Fa. Bruker. – Massenspektren: Gerät CH-7 der Fa. Varian. – IR-Spektren: Geräte 180 und 457 der Fa. Perkin-Elmer. – Raman-Spektren: Gerät 52 der Fa. Coherent Radiation. – UV-Spektren: Gerät SP-1800 der Fa. Unicam. – CHNO-Analysen: Gerät EA 415-0 der Fa. Heraeus.

Monopyridinium-trans-tetrafluororthotellurat (2a): 23.0 g (0.10 mol) Orthotellursäure werden in einer Teflonschale in 48proz. HF suspendiert und 16.0 g (0.20 mol) Pyridin unter Rühren zuge tropft. Anschließend wird mit einer IR-Lampe erwärmt und die entstehende Lösung innerhalb von 36 h zur Trockene eingedampft. Der schwach gelb gefärbte Rückstand wird pulverisiert und so lange mit Acetonitril ausgelaugt, bis reines **2a** zurückbleibt. Die Überprüfung der Reinheit erfolgt ¹⁹F-NMR-spektroskopisch an der Lösung des Salzes in CF₃CO₂H. Nach dem Trocknen i. Ölpumpenvak. verbleiben 24.0 g (76%) **2a**. Farblose, kristalline Festsubstanz, Schmp. 180 °C (Zers.).

C₅H₇F₄NO₂Te (316.7) Ber. C 18.96 H 2.23 N 4.42 Te 40.29
Gef. C 19.1 H 2.2 N 4.6 Te 39.98

Tab. 1. NMR-Daten der Tetrafluororthellurate

Lösungs- mittel	Spin- system	$\delta_{\text{r}}^{\text{a)}$ (rel. CFCl_3)	$J(\text{FF})$ (Hz)	Spin- system	$\delta_{\text{r}}^{\text{a)}$ (rel. Me_2Te)	$J(\text{TeF})$ (Hz)	δ_{H} (rel. TMS)
<i>cis</i> -(HO) ₂ TeF ₄ (1)	A ₂ B ₂	-32.3	150	A ₂ B ₂ X	647.9	3256	3324
	CH ₃ CN	-33.0	155	A ₂ B ₂ X	653.0	3247	3307
	CH ₂ Cl ₂	-35.7	160	A ₂ B ₂ X	646.5	3378	3398
<i>trans</i> -(HO) ₂ TeF ₄ (2)	H ₂ O	-35.4		A ₄ X	b)		
	CH ₃ CN	-39.3		A ₄ X	649.0	3443	7.0
	CH ₂ Cl ₂	-38.6		A ₄ X	648.5	3496	5.78
	DMSO	-19.7	146	A ₂ B ₂ X	658.5	3030	3224
PyH ⁺ <i>cis</i> -O(HO)TeF ₄ ⁻ (1a)	A ₄	-28.4		A ₄ X	649.9	3464	
PyH ⁺ <i>trans</i> -O(HO)TeF ₄ ⁻ (2a)	A ₄	-17.8	146	A ₂ B ₂ X	667.3	2998	3199
(ImH ⁺) ₂ <i>cis</i> -O ₂ TeF ₄ ²⁻ (1b)	A ₂ B ₂	-27.3		A ₄ X	651.8	3462	
(ImH ⁺) ₂ <i>trans</i> -O ₂ TeF ₄ ²⁻ (2b)	A ₄	-28.7	183 (AB)	AB ₂ CX	587.0	3504 (AX)	
<i>cis</i> -HOTeF ₄ (OSO ₃ H) (1c)	-	-48.3	174 (AC)			3631 (BX)	
			144 (BC)			3589 (CX)	
<i>trans</i> -HOTeF ₄ (OSO ₃ H) (2c)	A ₄	-32.7		A ₄ X	590.1	3659	
<i>cis</i> -TeF ₄ (OSO ₃ H) ₂ (1d)	A ₂ B ₂	-33.7	174	A ₂ B ₂ X	521.5	3726	3821
<i>trans</i> -TeF ₄ (OSO ₃ H) ₂ (2d)	A ₄	-30.0		A ₄ X	522.7	3825	

a) Vorzeichen in Übereinstimmung mit den IUPAC Conventions, 1976. — b) Hydrolyse erfolgt für FT-Spektrum zu rasch.

Monopyridinium-cis-tetrafluororthotellurat (1a): Die Filtrate aus der Darstellung von **2a** werden eingedampft und der Rückstand durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Acetonitril gereinigt. Farblose, kristalline Festsubstanz, Schmp. 180 °C (Zers.).

C₅H₇F₄NO₂Te (316.7) Ber. C 18.96 H 2.23 N 4.42 Te 40.29
Gef. C 19.1 H 2.7 N 4.3 Te 40.00

Diimidazolium-cis-tetrafluororthotellurat (1b): 31.0 g (0.10 mol) Imidazolium-pentafluororthotellurat, dargestellt aus Imidazol, gelöst in CH₂Cl₂, und HOTeF₅, und 13.6 g (0.20 mol) Imidazol werden in 200 ml Nitromethan gelöst und 2.7 g (0.15 mol) Wasser hinzugefügt. Während 6 h kristallisiert **1b** in farblosen Nadeln aus. Nach mehrmaligem Waschen mit CH₂Cl₂ und Trocknen i. Ölpumpenvak. verbleiben 25.0 g (67%) **1b**, Schmp. 180 °C (Zers.).

C₆H₁₀F₄N₄O₂Te (373.8) Ber. C 19.28 H 2.70 N 14.99 Te 34.14
Gef. C 18.9 H 2.3 N 15.1 Te 34.30

Diimidazolium-trans-tetrafluororthotellurat (2b): In die Lösung von 2.83 g (41.6 mmol) Imidazol in 25 ml absol. Acetonitril werden unter kräftigem Rühren 1.42 g (5.98 mmol) **2** eingetragen. **2b** fällt sofort als voluminöser, farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und i. Ölpumpenvak. 6 h bei 60 °C getrocknet wird. Ausb. 2.20 g (99%), Schmp. 180 °C (Zers.).

C₆H₁₀F₄N₄O₂Te (373.8) Ber. C 19.28 H 2.70 N 14.99 Te 34.14
Gef. C 19.7 H 2.7 N 15.1 Te 34.00

cis-Tetrafluororthotellursäure-Monohydrat (1 · H₂O), *cis-Tetrafluororthotellursäure (1)*: 25.0 g (0.067 mol) **1b** werden in 25 ml 95–97proz. Schwefelsäure gelöst. Beim Erhitzen der Lösung auf über 150 °C destilliert i. Ölpumpenvak. das Monohydrat von **1** in eine auf 0 °C gekühlte Vorlage. Nach einer weiteren Feindestillation werden 11.0 g (64%) **1 · H₂O** erhalten, Sdp. 54 °C/0.1 Torr, Schmp. –8 °C. Durch die Verwendung einer konzentrierteren Schwefelsäure gelingt es nicht, die Bildung des Hydrats zu verhindern. Anstelle dessen destilliert ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-HOTeF₄(OSO₃H) (**1c** und **2c**) über.

Die Zusammensetzung des Hydrats ergibt sich aus der quantitativen Verfolgung der Reaktion mit Thionylchlorid, die zur Bildung von wasserfreiem **1** führt. Auf 3.2045 g (12.536 mmol) **1 · H₂O** wird ein mehrfach molarer Überschuß an SOCl₂ aufkondensiert und anwärmen gelassen. Ab 0 °C setzt in der sich bildenden Lösung Gasentwicklung ein, die bei Raumtemp. nach 1 h beendet ist. Die gebildeten Gase SO₂ und HCl und der Überschuß an SOCl₂ werden in einen kalibrierten Gaskolben kondensiert und nach Abzug des SOCl₂-Partialdruckes mittels pVT-Messung die Molzahl *n* an HCl + SO₂ bestimmt: Ber. *n* = 37.6 mmol, Gef. *n* = 37.2 mmol. Dies entspricht einem Umsatz von 98.9% für **1 · H₂O**. Im Reaktionsgefäß verbleibt als Rückstand **1**. Nach weiterer Reinigung durch Vakuumsublimation resultiert farbloses, äußerst hygroskopisches **1**, Schmp. 108 °C.

H₂F₄O₂Te (237.6) Ber. F 31.98 Te 53.70 Gef. F 31.89 Te 53.35

trans-Tetrafluororthotellursäure-Halbhydrat, (2 · ½ H₂O), *trans-Tetrafluororthotellursäure (2)*: 24.0 g (76 mmol) **2a** werden in 12 ml einer ca. 100proz. Schwefelsäure (dargestellt aus 95–97proz. Schwefelsäure + Oleum und anschließendem Abpumpen i. Ölpumpenvak. bei 100 °C) gelöst. Beim Erwärmen der Lösung auf über 110 °C i. Ölpumpenvak. sublimiert **2** in eine auf 0 °C gekühlte Falle. Ausb. 15.0 g (83%), farblose, kristallisierte Festsubstanz, Schmp. 122 °C.

H₂F₄O₂Te (237.6) Ber. F 31.98 Te 53.70 Gef. F 32.10 Te 53.40

MS (70 eV): **1**: *m/e* = 240 (6%, M⁺), 223 (100%, M⁺ – OH), 221 (16%, M⁺ – F), 203 (56%, OTeF₃⁺), 187 (130%, TeF₃⁺). **2**: *m/e* = 240 (8%, M⁺), 223 (100%, M⁺ – OH), 221 (23%, M⁺ – F), 203 (68%, OTeF₃⁺), 187 (62%, TeF₃⁺). – IR und Raman: **1**, **2** und deren Salze sind charakterisiert durch intensive Banden in den Bereichen 730–840 (νTeO), 570–680 (νTeF) und 300–360 cm^{–1} (δOTeF).

Wird bei der Freisetzung von **2** anstelle der ca. 100proz. Schwefelsäure kommerzielle konz. Schwefelsäure verwendet, sublimiert ein Halbhydrat von **2** über. Die Analyse der Zusammensetzung erfolgt analog zum Monohydrat von **1**. 3.9403 g *trans*-Tetrafluororthotellursäurehydrat reagieren mit SOCl_2 unter Bildung von 25.7 mmol $\text{SO}_2 + \text{HCl}$. Dies entspricht einem Verhältnis von **2**: 1.08 H_2O . Unter der Annahme einer ganzzahligen Stöchiometrie ergibt sich damit die Zusammensetzung als $2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, Schmp. 42°C.

Bestimmung der Säureexponenten von 1 in Wasser und des Verhältnisses der Säurestärken von 1 und 2 in absol. Methanol: Lösungen bekannter Molarität (ca. 0.015 M) von **1** in Wasser und 0.20 M an KCl als Ionenhintergrund wurden mit 0.500 M NaOH bei 20°C titriert. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration erfolgte mit einer kombinierten Glaselektrode (pH-Meter CG 803 der Fa. Schott). Aus drei Bestimmungen wurden insgesamt ca. 100 Meßpunkte erhalten und durch iterative Angleichung der Titrationskurven mit Hilfe eines entsprechenden Programms¹⁰ an einer CDC 3300 Rechenanlage $\text{p}K_1 = 0.68$ und $\text{p}K_2 = 4.99$ errechnet. Zur Bestimmung der relativen Säurestärke wurden jeweils abgewogene Mengen von **1** bzw. **2** und 0.050 mg Dimethylgelb (DMG) mit absol. CH_3OH auf 5.00 ml aufgefüllt und die Extinktion bei 407 nm und 507 nm gemessen:

Lösung in absol. CH_3OH	$\lg I_0/I$:	407 nm	507 nm
DMG		1.00	0.05
DMG + 0.5 g H_2SO_4		0.00	1.15
DMG + 29.5 mg 2		0.51	0.87
DMG + 22.7 mg 1		0.44	0.92

Mit $\text{p}K_b = 10.8$ für DMG in absol. CH_3OH ¹¹) errechnet sich das Verhältnis $K_1(\mathbf{1}):K_1(\mathbf{2})$ gleich 3:2. Beide Säuren zeigen selbst eine starke Absorption bei 210 nm. Eine Reaktion mit Methanol findet nicht statt.

1:1-Addukte von 1 bzw. 2 mit 1,4-Dioxan: Aus einer Lösung von **1b** und Dioxan in konz. Schwefelsäure wird $1 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ durch Absublimieren i. Ölpumpenvak. bei 150°C als farblose, kristallisierte Festsubstanz erhalten, Schmp. 152°C.

$\text{H}_2\text{F}_4\text{O}_2\text{Te} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (327.7) Ber. C 14.75 H 3.09 Te 39.17 Gef. C 15.2 H 3.0 Te 38.91

Zu einer gesättigten Lösung von **2** in CH_2Cl_2 wird tropfenweise Dioxan gegeben. $2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ fällt als farbloser, voluminöser Niederschlag aus, der abfiltriert und durch Sublimation i. Ölpumpenvak. gereinigt wird, Schmp. 137°C.

$\text{H}_2\text{F}_4\text{O}_2\text{Te} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (327.7) Ber. C 14.75 H 3.09 Te 39.17 Gef. C 14.7 H 3.1 Te 39.00

cis- und trans-HOTeF₄(OSO₃H) (1c, 2c): Zu 8.2907 g (34.89 mmol) **2** werden in einem volumenkalibrierten Vakuumsystem 6 ml (70 mmol) Chlorsulfonsäure getropft. Die anfänglich heftige Gasentwicklung ist bei Raumtemp. nach 12 h beendet. Bestimmung der Molmenge an gebildeter HCl mittels pVT-Messung ergibt einen Umsatz zu **2c** von 98%. Bei einem Umsatz von 8.0825 g (33.79 mmol) **2** mit der stöchiometrischen Menge ClSO_3H (2.3 ml, 33 mmol) werden nur 83% der theoretischen HCl-Menge gebildet. Im ¹⁹F-NMR des Reaktionsproduktes ist neben dem Singulett von **2c** noch mit ca. 20proz. Intensität das Singulett von unumgesetztem **2** zu beobachten. Eine Reinigung des Produktes durch Destillation ist nicht möglich, da **2c** dabei zu ca. 80% zu **1c** isomerisiert.

Die Darstellung von **1c** erfolgt analog zu **2c**. Eine Destillation des Reaktionsproduktes ergibt ein Isomerengemisch aus ca. 80% **1c** und ca. 20% **2c**, Sdp. 110°C/0.1 Torr.

cis- und trans-TeF₄(OSO₃H)₂ (1d, 2d): 0.5 g (2.0 mmol) **1** bzw. **2** werden in 2 ml (3.0 mmol) Chlorsulfonsäure gelöst. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung wird 1 ml 60proz. Oleum zuge-

tropft. Der Reaktionsverlauf wird mittels ¹⁹F-NMR verfolgt. Das AB₂C-Spektrum von **1c** geht in ein A₂B₂-Spektrum von **1d** über, das Singulett von **2c** in ein neues Singulett von **2d**. Die Umsätze verlaufen jeweils zu 100%. Bei Zugabe einer geringeren Menge von Oleum können jeweils mono- und disubstituierte Produkte nebeneinander beobachtet werden. Chlorsulfonsäure hat bei der Reaktion zu **1d** und **2d** hauptsächlich die Funktion eines Lösungsmittels. Gemische von **1d** bzw. **2d** und Oleum sind bei Raumtemp. fest.

Hydrolyse von 1 und 2: Ca. 50 mg **1** bzw. **2** werden in ca. 0.1 ml Wasser gelöst und der Hydrolyseverlauf mittels ¹⁹F- oder ¹²⁵Te-NMR verfolgt. Bei **1** tritt innerhalb von 6 h bei Raumtemp. keine Hydrolyse ein. Nach 3 h bei 45 °C sind 52% **1** zu 39% *asym*-(HO)₃TeF₃ (¹²⁵Te-NMR: A₃X, δ_{Te} = 677, ¹J_{TeF} = 3136 Hz) und 13% *sym*-(HO)₃TeF₃ (¹⁹F-NMR: AB₂, δ_A = -23, δ_B = -37, ²J_{FF} = 132 Hz) hydrolysiert. Erst 15 h Erhitzen auf 90 °C führt zu vollständiger Hydrolyse von **1**. Bei **2** tritt bei Raumtemp. innerhalb von 10 min vollständige Hydrolyse ein unter ausschließlicher Bildung von *asym*-(HO)₃TeF₃.

- 1) R. F. Weinland und J. Alfa, Z. Anorg. Chem. **21**, 60 (1899).
- 2) A. Engelbrecht und F. Sladky, Monatsh. Chem. **96**, 159 (1965).
- 3) L. Kolditz und I. Fitz, Z. Anorg. Allg. Chem. **349**, 175 (1967).
- 4) U. Elgad und H. Selig, Inorg. Chem. **14**, 140 (1975).
- 5) G. W. Fraser und G. D. Meikle, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 624.
- 6) W. Tötsch und F. Sladky, Angew. Chem., im Druck; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Druck.
- 7) W. Tötsch, P. Peringer und F. Sladky, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 841.
- 8) W. Tötsch und F. Sladky, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 927.
- 9) K. S. Rajan und A. E. Martell, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 523 (1967).
- 10) W. Kittl, Inauguraldissertation, Univ. Innsbruck, in Vorbereitung.
- 11) M. Kilpatrick und C. A. Arenberg, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3812 (1953).

[256/81]