

PERFLUORALKYLTELLUR-VERBINDUNGEN: FLUORIERUNG VON $(CF_3)_2Te$
UND DARSTELLUNG VON BIS (TRIFLUORMETHYL)TELLURDIFLUORID
 $(CF_3)_2TeF_2$ [1]

DIETER NAUMANN und SIGMAR HERBERG

Anorganische Chemie, Universität Dortmund, Postfach 500500,
4600 Dortmund 50 (B.R.D.)

SUMMARY

Bis(trifluoromethyl)telluriumdifluoride $(CF_3)_2TeF_2$ is formed by fluorination of $(CF_3)_2Te$ with elemental fluorine, XeF_2 , ClF and BrF_3 . It is a white hydrolysable solid. The vibrational spectra, mass spectrum, and ^{13}C , ^{19}F , ^{125}Te n.m.r. spectra are described.

ZUSAMMENFASSUNG

Bis(trifluormethyl)tellurdifluorid $(CF_3)_2TeF_2$ wird bei der Fluorierung von $(CF_3)_2Te$ mit elementarem Fluor, XeF_2 , ClF oder BrF_3 als farbloser, hydrolyseempfindlicher Festkörper gebildet. Die Schwingungsspektren, Massenspektren sowie ^{13}C -, ^{19}F - und ^{125}Te -NMR-Spektren werden beschrieben.

EINLEITUNG

Die Chemie der Perfluoralkylchalkogen-Verbindungen der leichteren Chalkogene Sauerstoff, Schwefel und Selen ist in den letzten 20 Jahren sehr gründlich untersucht, und zahlreiche neue Derivate sind synthetisiert worden. Dagegen existieren bisher nur ganz wenige Informationen über Perfluoralkyltellur-Verbindungen. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß die Grundsubstanzen $(R_f)_2Te$ bzw. $(R_f)_2Te_2$ (R_f = Perfluor-

alkylgruppe) nur sehr schwer in präparativem Maßstab zugänglich sind. Bei den wenigen bisher beschriebenen Darstellungsverfahren war die Bildung der Perfluoralkyltellur-Verbindungen nur in verunreinigter Form in sehr geringen Mengen spektroskopisch nachgewiesen worden. Lediglich Passmore et al. gelang es, $(C_2F_5)_2Te_n$ ($n = 1, 2$) aus der Reaktion von $Te_4[AsF_6]_2$ mit C_2F_4 zu gewinnen [2] und deren Oxidation mit ClF zu untersuchen [3].

Nachdem wir ein einfaches, jederzeit reproduzierbares Darstellungsverfahren für Bis(trifluormethyl)tellur $(CF_3)_2Te$ entwickeln konnten [4], war erstmals die Möglichkeit zu einer sorgfältigen und umfassenden Untersuchung der chemischen Eigenschaften der Trifluormethyltellur-Verbindungen gegeben. In dieser Arbeit berichten wir über Fluorierungsreaktionen von $(CF_3)_2Te$.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Desjardins, Lau und Passmore [3] erhielten bei der Fluorierung von $(C_2F_5)_2Te_2$ mit ClF bei $-78^\circ C$ ein Produktgemisch, in dem neben zahlreichen Nebenprodukten wie z.B. CF_4 , C_2F_5Cl und Te(VI)-Verbindungen als Hauptprodukt $C_2F_5TeF_3$ (Fp. ca. $95^\circ C$) enthalten war. Bei der Fluorierung von $(C_2F_5)_2Te$ mit ClF entstand neben einer Reihe von Nebenprodukten $(C_2F_5)_2TeF_2$ (Fp. ca. $4^\circ C$). Bei Raumtemperatur wurden $C_2F_5TeF_3$ und $(C_2F_5)_2TeF_2$ von ClF weiter oxidiert. Alle Produkte sind spektroskopisch identifiziert worden. Dies sind unseres Wissens die einzigen, bis heute bekannten Fluorierungsprodukte von Perfluoralkyltellur-Verbindungen.

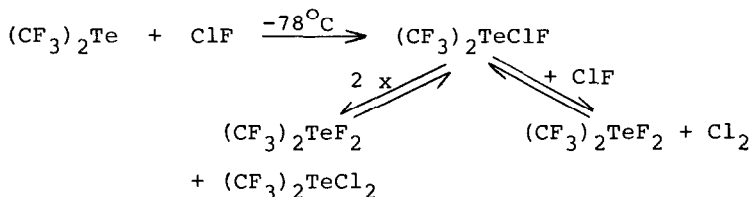
Nachdem es uns gelungen war, $(CF_3)_2Te$ in reiner Form und in präparativen Mengen zu isolieren, haben wir u.a. auch die Fluorierungsreaktionen mit elementarem Fluor, Chlormonofluorid Bromtrifluorid und Xenondifluorid untersucht.

Fluorierung von $(CF_3)_2Te$

Wird eine sehr verdünnte Lösung von $(CF_3)_2Te$ in CCl_3F bei $-78^\circ C$ mit elementarem Fluor (F_2/N_2 -Gemisch im Verhältnis 1:6)

umgesetzt, so zeigt sich nach kurzer Zeit eine Entfärbung der von $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ gelb gefärbten Lösung, und ein grau-weißer Festkörper fällt aus, der durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum isoliert werden kann. Der Festkörper besteht aus $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$, das durch elementares Tellur verunreinigt ist. Eine Trennung gelingt, indem $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ in CH_3CN gelöst wird.

Bei der Fluorierung von $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ mit ClF bei -78°C entsteht stets ein Gemisch aus $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{TeClF}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}_2$, das durch ^{19}F -NMR-Spektren eindeutig identifizierbar ist. Beim Versuch, die Reaktionsprodukte zu isolieren, verschwindet das Signal für $(\text{CF}_3)_2\text{TeClF}$, und es ist nur noch das Gemisch von $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ und $(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}_2$ nachweisbar. Daraus lassen sich folgende Reaktionen formulieren:



Im ersten Schritt wird ClF an $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ addiert, wobei $(\text{CF}_3)_2\text{TeClF}$ entsteht, das in Lösung im Gleichgewicht mit $(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}_2$ und $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ liegt. Beim Einengen der Lösung verschiebt sich dieses Gleichgewicht zur Seite des Difluorids und Dichlorids. Mit überschüssigem ClF wird $(\text{CF}_3)_2\text{TeClF}$ zu $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ und Chlor umgesetzt. Dieser Reaktionsverlauf steht im Einklang mit dem bei der Umsetzung von CF_3I mit ClONO_2 beobachteten [5]. Im Gegensatz zu den von Desjardins et al. berichteten Ergebnissen der Reaktion von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Te}$ mit ClF [3] haben wir hier weder eine CF_3 -Gruppenabspaltung noch eine Oxidation zu Te(VI) -Verbindungen beobachten können. Dies ist wohl mit den von uns gewählten sehr milden Reaktionsbedingungen zu erklären.

Die Fluorierung von $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ mit BrF_3 wurde ebenfalls bei -78°C in CCl_3F durchgeführt, indem festes BrF_3 portionsweise zu der Lösung gegeben wurde. Durch das bei der Reaktion



entstandene elementare Brom war der isolierte Festkörper stets

gelb gefärbt. Die Reinigung gelingt bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum; dabei wird $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ als farbloser Festkörper erhalten.

Bei den bisher beschriebenen Fluorierungsreaktionen waren stets Festkörpergemische entstanden, deren Trennung mehr oder weniger große Schwierigkeiten bereitete. Daher wurde als sehr mildes Fluorierungsmittel auch XeF_2 eingesetzt. Zu einer mit wenigen Tropfen CH_3CN versetzten Lösung von $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ in CCl_3F wird so lange portionsweise XeF_2 gegeben, bis die von $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ gelb gefärbte Lösung völlig entfärbt ist. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt als einziges Reaktionsprodukt $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ als weißer Festkörper in reiner Form zurück. Auch hierbei ist keine Weiteroxidation zu $\text{Te}(\text{VI})$ -Verbindungen zu beobachten. Eine ebenfalls denkbare CF_4 -Abspaltung durch β -Eliminierung ist nicht feststellbar.

Eigenschaften von $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$

Bis(trifluormethyl)tellurdifluorid $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ ist ein weißer, hydrolyseempfindlicher Festkörper mit stechendem Geruch. Mit der Luftfeuchtigkeit reagiert es unter Bildung eines vermutlich polymeren Oxids $[(\text{CF}_3)_2\text{TeO}]_x$ [4]. Es löst sich gut in CH_3CN . Ab 65°C sublimiert $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$; der Schmelzpunkt im abgeschmolzenen Röhrchen liegt bei $185 - 195^\circ\text{C}$; der große Unterschied zu dem bei ca. 4°C schmelzenden $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ [3] ist verblüffend. $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ ist durch Elementaranalyse und Spektren eindeutig charakterisiert. Im Massenspektrum ist wie bei vielen anderen Organoelementhalogeniden der Molekülpeak (306 m/e) nicht zu beobachten, sondern als größte Masse $(\text{M-F})^+$ (287 m/e), wobei das Isotopengatter des Tellurs bei allen Tehaltigen Bruchstücken vollständig vorhanden ist. Die Schwingungsspektren enthalten die erwarteten charakteristischen Schwingungen.

Von allen analytischen Methoden ist besonders die NMR-Spektroskopie für die Identifizierung der neuen Produkte geeignet. Die ^{19}F -NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1

 ^{19}F -NMR-Spektren von Bis(trifluormethyl)tellur-Verbindungen

Verbindung	Chemische Verschiebung (ppm) ⁺		J (Hz)
	$\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{TeF}_n)$	
$(\text{CF}_3)_2\text{Te}$	21,8 (s)	-	-
$(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ [6]	21,3 (s)	-	-
$(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$	53,6 (t)	125,3 (spt)	7,63
$(\text{CF}_3)_2\text{TeClF}$	50,0 (d)	104,0 (spt)	8,5
$(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}_2$	48,9 (s)	-	-
$(\text{CF}_3)_2\text{TeBr}_2$	44,9 (s)	-	-

⁺ in CH_3CN ; gegen CCl_3F als innerem Standard; alle Werte zu höherem Feld.

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, spt = Septett.

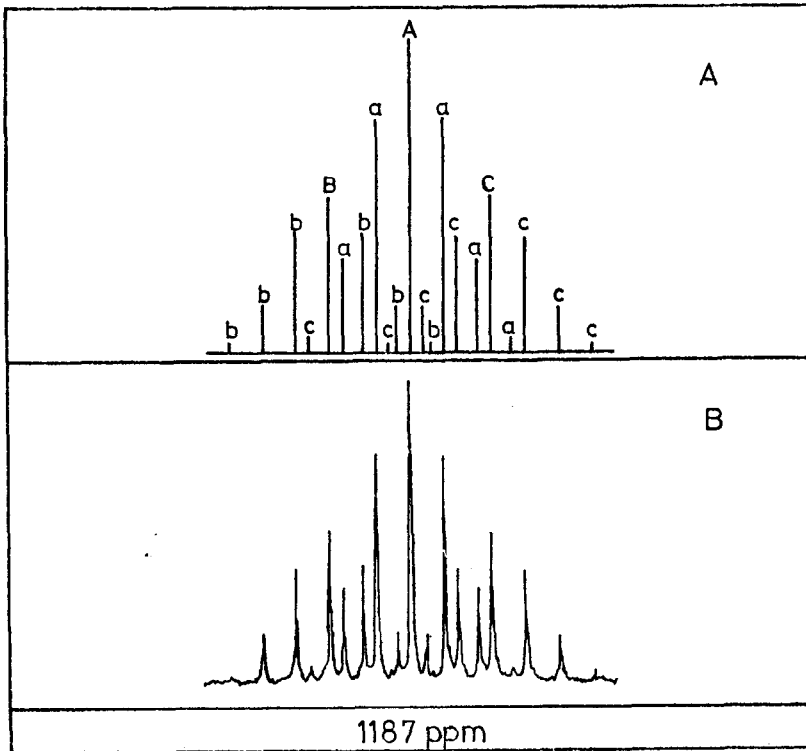
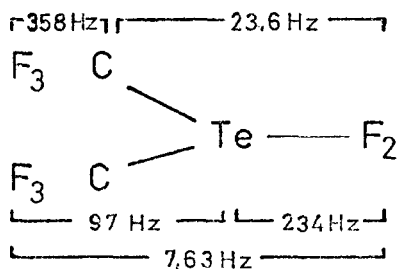


ABB. 1. ^{125}Te -NMR-Spektrum von $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ (A: berechnet, B: gemessen)

Die ^{13}C - und ^{125}Te -NMR-Spektren wurden von Gombler gemessen und berichtet [7]. Das ^{13}C -NMR-Spektrum gibt das erwartete Quartett von Triplettts mit dem Zentrum bei 131,1 ppm (Tiefelfverschiebung gegen TMS). Das gemessene ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt durch Kopplung mit den Fluoratomen das Triplett von Septetts bei 1187 ppm (Tiefelfverschiebung gegen $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$) und ist in hervorragender Übereinstimmung mit dem berechneten Spektrum (Abbildung 1).

Die Kopplungskonstanten lassen sich aus den Spektren wie folgt bestimmen:



EXPERIMENTELLES

Die NMR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät R32 bzw. dem Multikerngerät WM 250 der Fa. Bruker gemessen. Lösungsmittel: CH_3CN ; Standard: CCl_3F (Fluor; 235,4 MHz), $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ (Tellur; 78,9 MHz), TMS (Kohlenstoff; 62,9 MHz); Locksubstanzen: CD_3CN bzw. C_6D_6 .

Die Raman-Spektren wurden mit dem Gerät der Fa. Coderg, Modell PHO und dem Exciter (Kr-Laser, Erregerlinie 15453,5 und 17599,4 cm^{-1}) der Fa. Spectra Physics, die IR-Spektren mit dem 457 Grating Infrared Spectrophotometer der Fa. Perkin-Elmer gemessen. Die Messung der Massenspektren erfolgte mit dem Gerät MATCH 5 der Fa. Varian.

Alle Arbeiten wurden in Argon-Atmosphäre durchgeführt. ClF [8], BrF_3 [9] und XeF_2 [10] wurden aus den Elementen hergestellt.

Zur Fluorierung von $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ mit elementarem Fluor wurde die von uns beschriebene Apparatur [9] benutzt. Für die Umsetzungen von $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ mit ClF und mit BrF_3 wurde zu einer

Lösung von 1 Teil $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ in 10 Teilen CCl_3F in einer Glasfalle bei -78°C portionsweise festes BrF_3 bzw. ClF -Gas gegeben. Die Fluorierung mit XeF_2 wurde unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch in Gegenwart weniger Tropfen CH_3CN durchgeführt; XeF_2 wurde dabei so lange in kleinen Portionen zugegeben, bis die durch $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ gelb gefärbte Lösung entfärbt war. $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$ konnte nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum bei -78°C als weißer, hydrolyseempfindlicher Festkörper gewonnen werden, der ab -65°C sublimiert und im abgeschlossenen Röhrchen bei $185 - 195^\circ\text{C}$ schmilzt. Analyse: berechnet 7,91 % C, 12,25 % F; gefunden 7,89 % C, 11,88 % F. IR-Spektrum (Nujol-Verreibung, cm^{-1}): 340 w, 483 m, 600 m, 725 m, 1035 s, 1170 s, 1255 w. Raman-Spektrum (Festkörper, cm^{-1}): 240 s, 275 s, 305 m, 493 s, br, 542 m, 745 s, 1080 m, 1115 w. Massenspektrum (m/e): 287 (10 %, $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}^+$), 268 (11 %, $(\text{CF}_3)_2\text{Te}^+$), 237 (21 %, $\text{CF}_3\text{TeF}_2^+$), 218 (8 %, CF_3TeF^+), 199 (33 %, CF_3Te^+), 180 (8 %, CF_2Te^+), 168 (5 %, TeF_2^+), 149 (14 %, TeF^+), 130 (14 %, Te^+), 69 (100 %, CF_3^+), 50 (12 %, CF_2^+); das Isotopengatter des Tellurs ist bei allen Te-haltigen Bruchstücken vollständig vorhanden.

DANKSAGUNG

Für die Messungen der ^{13}C - und ^{125}Te -NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. W. Gombler, Ruhr-Universität Bochum. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATUR

- 1 Teil der Dissertation von S. Herberg, Universität Dortmund, 1981.
- 2 H.L. Paige und J. Passmore, *Inorg.Nucl.Chem.Lett.* 9, 277 (1973); C.D. Desjardins, H.L. Paige, J. Passmore und P. Taylor, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* 1975, 488.
- 3 C.D. Desjardins, C. Lau und J. Passmore, *Inorg.Nucl.Chem.Lett.* 10, 151 (1974).
- 4 S. Herberg und D. Naumann, in Vorbereitung.

- 5 D. Naumann, H.H. Heinsen und E. Lehmann, *J.Fluorine Chem* 8, 243 (1976).
- 6 T.J. Juhlke, R.W. Braun, T.R. Bierschenk und R.J. Lagow, *J.Amer.Chem.Soc.*101, 3229 (1979).
- 7 W. Gombler, *Z.Naturforsch.*36b, 535 (1981).
- 8 G. Amrhein, Dissertation, TH Aachen, 1970.
- 9 E. Lehmann, D. Naumann und M. Schmeißer, *Z.anorg.allg. Chem.*388, 1 (1972).
- 10 R. Walter, Dissertation, Universität Dortmund, 1979.