

Received: February 29, 1988; accepted: June 6, 1988

TIEFTEMPERATUR-FLÜSSIGPHASEFLUORIERUNG VON PENTAFLUORPHENYL-
ELEMENT-VERBINDUNGEN. DARSTELLUNGEN UND EIGENSCHAFTEN VON
(C₆F₅)₃AsF₂, (C₆F₅)₃SbF₂, (C₆F₅)₂SeF₂, (C₆F₅)₂SeO, C₆F₅TeF₃ UND
Cs [(C₆F₅)₃EF₃] (E = As, Sb) [1]

R. KASEMANN und D. NAUMANN*

Fachbereich Chemie, Universität Dortmund
Postfach 500 500, 4600 Dortmund 50 (B.R.D.)

SUMMARY

The fluorination reactions of (C₆F₅)₃E (E = As, Sb) with elemental fluorine yield (C₆F₅)₃EF₂ in high yields. From the reactions of (C₆F₅)₃EF₂ with CsF the new salts Cs[(C₆F₅)₃EF₃] are obtained. (C₆F₅)₂SeF₂ and C₆F₅TeF₃ are formed for the first time by reacting (C₆F₅)₂Se and (C₆F₅)₂Te₂ with elemental fluorine and XeF₂, respectively. (C₆F₅)₂SeF₂ rapidly reacts with glass, and the new compound (C₆F₅)₂SeO is isolated. The preparations, properties and ¹⁹F NMR spectra of the new compounds are described.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei den Fluorierungsreaktionen von (C₆F₅)₃E (E = As, Sb) mit elementarem Fluor entstehen (C₆F₅)₃EF₂ in hohen Ausbeuten. Mit CsF reagieren (C₆F₅)₃EF₂ zu den neuen Salzen Cs[(C₆F₅)₃EF₃]. (C₆F₅)₂SeF₂ und C₆F₅TeF₃ werden erstmals durch die Reaktionen von (C₆F₅)₂Se bzw. (C₆F₅)₂Te₂ mit elementarem Fluor oder XeF₂ dargestellt. (C₆F₅)₂SeF₂ reagiert mit Glas zu (C₆F₅)₂SeO. Darstellungen, Eigenschaften und ¹⁹F-NMR-Spektren der neuen Verbindungen werden beschrieben.

EINLEITUNG

In einer Reihe früherer Arbeiten konnten wir demonstrieren, daß die direkte Umsetzung von Organoelement-Verbindungen mit elementarem Fluor unter geeigneten Bedingungen eine exzellente präparative Methode zur Darstellung von Organoelementfluoriden in hohen Ausbeuten ist [z. B. 2]. Ein Vorteil gegenüber alternativen Fluorierungsmethoden ist, daß andere geeignete Fluorierungsmittel meist selbst erst mit elementarem Fluor hergestellt werden müssen. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mittels der oxidativen Fluorierung von Pentafluorphenylarsen-, -antimon-, -selen- und -tellur-Verbindungen einige der bisher noch nicht beschriebenen Pentafluorphenylelementfluoride zu synthetisieren und deren Eigenschaften zu untersuchen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Pentafluorphenylarsen- und -antimon-Verbindungen

In einer kürzlich erschienenen Publikation beschreiben Frohn und Maurer [3] erstmals die Darstellungen von $(C_6F_5)_3AsF_2$ und $(C_6F_5)_3SbF_2$ aus den Umsetzungen von $(C_6F_5)_3E$ mit IF_5 in CH_3CN . Gleichzeitig und unabhängig davon haben auch wir [1] die beiden neuen Verbindungen in sehr guten Ausbeuten aus den direkten Umsetzungen von $(C_6F_5)_3E$ mit elementarem Fluor synthetisieren können. Schmelzpunkte, Schwingungs-, NMR- und Massenspektren der auf beiden Wegen hergestellten Tris(pentafluorphenyl)elementdifluoride sind identisch.

Zusätzlich konnten wir durch langsame Kristallisation aus n-Hexan-Chloroform-Lösungen Einkristalle beider Produkte erhalten. $(C_6F_5)_3AsF_2$ [4] kristallisiert orthorhombisch (Pbcn) mit $Z = 4$. Es bildet wie das isostrukturelle $(C_6H_5)_3AsF_2$ [5] ein Molekülgitter, in dem keine signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen nachweisbar sind, die auf eine Erhöhung der Koordination durch Ausbildung von Fluor-Brücken schließen ließen. Das $(C_6F_5)_3AsF_2$ -Molekül ist trigonal-bipyramidal gebaut mit den beiden Fluoratomen in axialen und den gegeneinander verdrehten C_6F_5 -Gruppen in äquatorialen Positionen. In der fol-

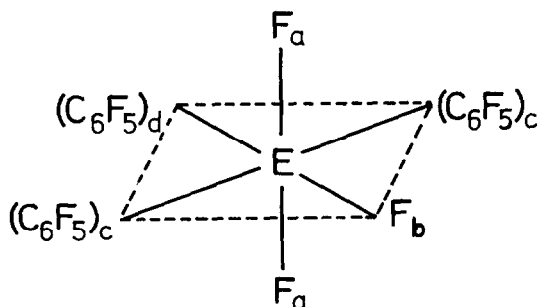


Abb. 1. Kennzeichnung der Liganden im $\text{mer}-[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{EF}_3]^{2-}$ -Anion.
(E = As, Sb)

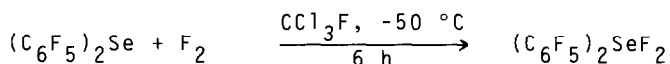
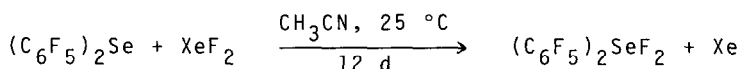
In analoger Weise haben wir auch $\text{Cs}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{AsF}_3]$ erstmals darstellen können. Das Arsensalz ist weniger stabil als die Antimonverbindung und liegt in Lösung im Gleichgewicht mit den Edukten vor:



Die ^{19}F -NMR-Spektren beweisen aber auch hier die meridionale Anordnung der Liganden.

Pentafluorphenylselen-Verbindungen

In der Reihe der Bis(pentafluorphenyl)chalkogendifluoride $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{EF}_2$ ist das Selenderivat bisher noch nicht beschrieben worden. Nachdem wir ein neues Syntheseverfahren für die Herstellung von reinem $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Se}$ entwickeln konnten [8], haben wir die oxidative Fluorierung mit elementarem Fluor und XeF_2 untersucht. Bei beiden Reaktionen entsteht $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SeF}_2$ in hohen Ausbeuten und kann als farbloser, extrem hydrolyseempfindlicher Festkörper isoliert werden:



$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SeF}_2$ ist durch seine ^{19}F -, ^{77}Se -NMR- sowie Massenspektren charakterisiert. Die ^{19}F -NMR-Daten sind zusammen mit denen der homologen S- und Te-Verbindungen in Tab. 1 zusammengefaßt.

Auffallend ist, daß das ^{19}F -NMR-Spektrum von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SeF}_2$ bei Raumtemperatur ein breites, nicht auflösbares Signal für die ortho-Fluoratome zeigt, was auf Nichtäquivalenz der o-F-Atome oder Koaleszenz hinweist, während die restlichen drei Fluorsignale die erwarteten Multiplizitäten aufweisen. Bei -30°C dagegen ist das (SeF_2) -Signal breit und nicht auflösbar, für die beiden C_6F_5 -Gruppen werden zwei Signalgruppen beobachtet; dies deutet auf eine Nichtäquivalenz der C_6F_5 -Gruppen hin, die auch durch das Integrationsverhältnis von SeF_2 : $\text{F}_o(\text{I})$: $\text{F}_o(\text{II})$: F_p : $\text{F}_m(\text{I})$: $\text{F}_m(\text{II}) = 2:2:2:2:2:2$ belegt wird. Die analoge Beobachtung ist auch bei den ^{19}F -NMR-Spektren von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SF}_2$ gemacht worden [9].

Das ^{77}Se -NMR-Spektrum zeigt ein Signal (Tripletts von Quintetts) bei $+699,6$ ppm mit den Kopplungskonstanten $^2\text{J}(\text{Se},\text{F}) = 467,7$ Hz und $^3\text{J}(\text{Se},\text{F}_o) = 17$ Hz. Im Massenspektrum tritt der Molpeak mit 6,6 % relativer Häufigkeit auf, das Fragmentierungsmuster ist vergleichbar mit dem von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ [2c].

Wird $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SeF}_2$ in Glasgefäßen hergestellt, so entsteht neben dem Fluorierungsprodukt noch $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SeO}$, das durch Reaktion mit der Glaswand gebildet wird. Da die Hydrolysereaktion von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SeF}_2$ heftig und z. T. unkontrollierbar verläuft, wird $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SeO}$ am besten durch längeres Stehenlassen des Fluorids bei Raumtemperatur in einem Glasgefäß erhalten und kann durch Sublimation als farbloser Festkörper isoliert werden. Die Identifizierung erfolgt durch Massen- und ^{19}F -NMR-Spektren (s. Tab. 1).

TABELLE 1

^{19}F -NMR-Daten von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{EF}_2$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{EO}$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{EF}_3$ (E = S, Se, Te)^a

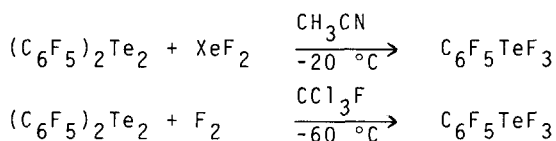
Verbindung	Lösungs- mittel	Tempe- ratur	$\delta(\text{EF}_2)$	$\delta(\text{F}_o)$	$\delta(\text{F}_p)$	$\delta(\text{F}_m)$
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SF}_2$ [9]	CCl_3F	-80 °C	+19,4	-130	-142	-155
				-133		
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SeF}_2$	CH_3CN	-30 °C	-43,3 ^b	-131,2(d,m)	-146,2(t)	-158,6(n)
				-134,5(d,m)		-159,2(m)
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$ [2c] ^e	CH_3CN	RT	-41,2(quint)	-133,0 ^b	-146,4(t,t)	-159,1(m)
			-102,5(quint)	-126,3(m)	-146,2(t,t)	-159,1(t,d)
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SO}$ [10]	CCl_3F	RT	-	-140,2	-147,6	-159,6
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SeO}$	CH_3CN	RT	-	-137,0(d,m)	-147,0(t)	-159,1(m)
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeO}$ [11]	CH_3CN	RT	-	-130,0	-148,5	-158,9

$C_6F_5SF_3$ [12]	CCl_3F	-80 °C	+71,9(d,t)	-136,9(m)	-144,8(t,t)	-157,2(t,d)
			-52,8(t,d,d)	-139,1(m)		-158,5(t,d)
$C_6F_5SeF_3$ [13]	CCl_3F	RT	-c	-139,1 ^b	-146,5(t,t)	-158,9(m)
		-10 °C	-13,4	-135,9	-144,2	-158,3
$C_6F_5TeF_3$	CH_3CN	RT	-77,2 ^d	-131,8	-150,1	-159,8

a chem. Verschiebung in ppm gegen CCl_3F ; b breit, nicht auflösbar; c breit, nicht meßbar [12];
d breit, Koaleszenz, in $(CD_3)_2CO$ bei -80 °C andeutungsweise Aufhebung der Koaleszenz; e ^{125}Te -
NMR-Daten [19].

Pentafluorphenyltellur-Verbindungen

Ähnlich wie in der Reihe der Bis(pentafluorphenyl)chalkogendifluoride das Selenderivat bisher nicht beschrieben war, fehlt in der Reihe der Mono(pentafluorphenyl)chalkogentri-fluoride $C_6F_5EF_3$ das Tellurderivat. Der Hauptgrund ist wohl, daß das als Edukt einzusetzende $(C_6F_5)_2Te_2$ nicht oder nur schwer zugänglich ist. Bisher haben nur Reddy et al. [14] über die Darstellung von $(C_6F_5)_2Te_2$ berichtet, jedoch ist aufgrund eigener Untersuchungen [8] zweifelhaft, daß die beschriebene Substanz wirklich $(C_6F_5)_2Te_2$ war. Nachdem wir ein Verfahren zur Synthese von reinem $(C_6F_5)_2Te_2$ entwickeln konnten, haben wir auch die Fluorierungsreaktionen mit XeF_2 und elementarem Fluor untersucht. In beiden Fällen entsteht $C_6F_5TeF_3$ in hohen Ausbeuten und kann als farbloser, hydrolyse- und temperaturempfindlicher Festkörper isoliert werden:



Bei tiefer Temperatur erfolgt langsame, bei Raumtemperatur schnelle Dismutation zu $(C_6F_5)_2TeF_2$ und TeF_4 . Daher ist das isolierte Produkt immer mit geringen Mengen $(C_6F_5)_2TeF_2$ verunreinigt. So gelang es auch nicht, IR-Spektren zuzuordnen; die Aufnahme von Raman-Spektren scheiterte an der Fluoreszenz. Die Identifizierung erfolgte durch Massen- (Molpeak, 36 %) und ^{19}F -NMR-Spektren (Tab. 1).

Nach dem VEPA-Modell ist ein ψ -trigonal-bipyramidaler Aufbau des Moleküls zu erwarten, mit zwei Fluoratomen in axialen, der C_6F_5 -Gruppe, einem F-Atom und dem freien Elektronenpaar in äquatorialen Positionen. Danach sind für die drei an Te gebundenen F-Atome zwei Signale im Integrationsverhältnis 2:1 zu erwarten. Eine andeutungsweise Aufspaltung des bei Raumtemperatur breiten Signals ist jedoch erst bei $-80^\circ C$ zu erkennen. Daraus ist zu schließen, daß das $C_6F_5TeF_3$ -Molekül einer raschen intramolekularen Umlagerung unterliegt. Messungen bei tieferer Temperatur, um diese Umlagerung einzufrieren, waren nicht möglich.

EXPERIMENTELLES

Kommerziell erhältliche Präparate und Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren gereinigt und getrocknet. $(C_6F_5)_3As$ und $(C_6F_5)_3Sb$ wurden nach [15], $(C_6F_5)_3SbCl_2$ nach [16] und XeF_2 nach [17] hergestellt. $(C_6F_5)_2Se$ und $(C_6F_5)_2Te_2$ wurden nach neuen, von uns entwickelten Verfahren synthetisiert [8].

NMR-Spektren: Bruker FT-NMR AM 300; $^{19}F(H_0$ 282,4 MHz) gegen CCl_3F , $^{77}Se(H_0$ 57,2 MHz) gegen $(CH_3)_2Se$ in C_6D_6 ; negative Vorzeichen bedeuten Hochfeldverschiebung. IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 580B. Laser-Raman-Spektren: Coderg Modell PH0 mit He-Ne-Laser der Firma Spectra-Physics. Massenspektren: Finnigan MAT 8230. Fp.: Büchi SMP 20, Werte unkorrigiert.

Alle Umsetzungen wurden in trockener Inertgasatmosphäre durchgeführt, Fluorierungsreaktionen gemäß [18] in geringfügig modifizierter Apparatur. Der Reaktionsverlauf wurde jeweils ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Darstellung von $(C_6F_5)_3AsF_2$

1,19 g (2,07 m Mol) $(C_6F_5)_3As$ in 20 ml CCl_3F bei -40 °C mit $F_2/N_2 = 1/30$ während 4 Stunden. Nach Abdestillieren von CCl_3F wird $(C_6F_5)_3AsF_2$ als farbloser Festkörper in reiner Form erhalten. Ausbeute: 1,20 g (1,95 m Mol) ≈ 94 % bez. auf $(C_6F_5)_3As$. $(C_6F_5)_3AsF_2$ ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich, an der Luft unzersetzt haltbar. Die Eigenschaften und spektroskopischen Daten entsprechen [3]. Röntgenstrukturanalyse [4].

Darstellung von $(C_6F_5)_3SbF_2$

2,26 g (3,63 m Mol) $(C_6F_5)_3Sb$ in 20 ml CCl_3F bei -40 °C mit $F_2/N_2 = 1/20$ während 3 Stunden. Nach Abdestillieren von CCl_3F wird $(C_6F_5)_3SbF_2$ als farbloser Festkörper in reiner Form erhalten. Ausbeute: 2,36 g (3,57 m Mol) ≈ 98 % bez. auf $(C_6F_5)_3Sb$. $(C_6F_5)_3SbF_2$ ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich, an der Luft unzersetzt haltbar; lediglich in CH_3CN -Lösung wurde nach längerem Stehenlassen beginnende Zersetzung

beobachtet. Die Eigenschaften und spektroskopischen Daten entsprechen [3]. Durch langsame Kristallisation aus n-Hexan/Chloroform-Lösung bei RT werden Einkristalle erhalten; die Struktur ist aus dem erhaltenen Datensatz aber bisher nicht lösbar [6].

Darstellung von $(C_6F_5)_2SeF_2$

0,63 g (1,53 m Mol) $(C_6F_5)_2Se$ in 15 ml CCl_3F bei $-50\text{ }^\circ C$ mit $F_2/N_2 = 1/30$ während 6 Stunden. Während der Reaktion entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach Abdestillieren von CCl_3F bei $-30\text{ }^\circ C/10^{-3}$ Torr wird $(C_6F_5)_2SeF_2$ als farbloser Festkörper erhalten, der bei tiefer Temperatur gelagert werden muß. Ausbeute: 0,52 g (1,15 m Mol) $\hat{=}$ 75 % bez. auf $(C_6F_5)_2Se$; Verunreinigung $< 5\%$ $(C_6F_5)_2SeO$. $(C_6F_5)_2SeF_2$ ist extrem hydrolyseempfindlich und reagiert mit Glas.

$(C_6F_5)_2SeF_2$ kann ebenfalls durch Reaktion äquimolarer Mengen $(C_6F_5)_2Se$ und XeF_2 in CH_3CN bei RT in PTFE-Gefäßen dargestellt werden.

^{19}F -NMR-Spektren (RT; CH_3CN): $\delta(SeF_2)$ -41,22 ppm, quint, $\delta(F_o)$ -133,0 ppm, breit, $\delta(F_p)$ -146,37 ppm, t, t, $\delta(F_m)$ -159,11 ppm, m; $^1J(Se, F) = 468,7$ Hz, $^4J(F, F_o) = 12,0$ Hz, $^3J(F_p, F_m) = 19,6$ Hz, $^4J(F_p, F_o) = 3,3$ Hz. ^{77}Se -NMR-Spektrum: $\delta(Se)$ 699,6 ppm, t, quint, $^1J(Se, F) = 467,7$ Hz, $^3J(Se, F_o) = 17$ Hz.

Massenspektrum (70eV, RT, m/e): 452 ($(C_6F_5)_2SeF_2^+$, 6,6 %), 433 ($(C_6F_5)_2SeF^+$, 23,4 %), 414 ($(C_6F_5)_2Se^+$, 49,7 %), 334 ($(C_6F_5)_2^+$, 64,1 %), 285 ($C_6F_5SeF_2^+$, 6,8 %), 266 ($C_6F_5SeF^+$, 91,8 %), 247 ($C_6F_5Se^+$, 98,1 %), 197 ($C_5F_3Se^+$, 24,3 %), 186 ($C_6F_6^+$, 100 %), 167 ($C_6F_5^+$, 17,5 %), 155 ($C_5F_5^+$, 33,7 %), 148 ($C_6F_4^+$, 6,8 %), 117 ($C_5F_3^+$, 32,4 %), 98 ($C_5F_2^+$, 5,4 %), 93 ($C_3F_3^+$, 9,0 %); die Isotopengatter sind jeweils vollständig vorhanden; gemessene Isotopengatter stimmen mit berechneten überein.

Darstellung von $(C_6F_5)_2SeO$

0,35 g (0,78 m Mol) $(C_6F_5)_2SeF_2$ wird bei RT längere Zeit in einem Glaskolben aufbewahrt. Die Substanz klebt nach kurzer Zeit an der Glaswand. Bei $65\text{ }^\circ C/10^{-3}$ Torr sublimiert $(C_6F_5)_2SeO$

und wird als farbloser Festkörper isoliert. Ausbeute: 0,14 g (0,33 m Mol) $\hat{=}$ 42 % bez. auf $(C_6F_5)_2SeF_2$. ^{19}F -NMR-Spektrum (RT; CH_3CN): $\delta(F_O)$ -136,99 ppm,d,m, $\delta(F_P)$ -146,98 ppm,t, $\delta(F_M)$ -159,11 ppm,m; $^3J(F_P, F_O) = 18,3$ Hz; Integration $F_O:F_P:F_M = 2,10:0,94:1,98$. Massenspektrum (70eV, 70 °C, m/e): 430 ($(C_6F_5)_2SeO^+$, 2 %), 414 ($(C_6F_5)_2Se^+$, 29 %), 334 ($(C_6F_5)_2^+$, 38 %), 263 ($C_6F_5SeO^+$, 7 %), 247 ($C_6F_5Se^+$, 100 %), 235 ($C_5F_5Se^+$, 7 %), 197 ($C_5F_3Se^+$, 7 %), 183 ($C_6F_5O^+$, 14 %), 167 ($C_6F_5^+$, 5 %), 155 ($C_5F_5^+$, 22 %), 148 ($C_6F_4^+$, 2 %), 117 ($C_5F_3^+$, 12 %), 98 ($C_5F_2^+$, 3 %), 93 ($C_3F_3^+$, 4 %).

Darstellung von $C_6F_5TeF_3$

a) 0,45 g (0,76 m Mol) $(C_6F_5)_2Te_2$ in 30 ml CCl_3F bei -60 °C mit $F_2/N_2 = 1/20$ während 14 Stunden. Während der Reaktion fällt ein farbloser Festkörper aus; die Fluorierung wird beendet, sobald die anfangs rote Lösung farblos ist. Nach Abdestillieren von CCl_3F wird $C_6F_5TeF_3$ als farbloser Festkörper erhalten. Ausbeute: 0,43 g (1,22 m Mol) $\hat{=}$ 80 % bez. auf $(C_6F_5)_2Te_2$; geringe Verunreinigung durch $(C_6F_5)_2TeF_2$.

b) Zu 0,191 g (0,324 m Mol) $(C_6F_5)_2Te_2$ in 5 ml CH_3CN werden bei -20 °C 0,172 g (1,016 m Mol) XeF_2 in kleinen Portionen zugegeben, bis die Lösung farblos ist. Bei Zugabe von XeF_2 setzt jeweils eine spontane Gasentwicklung ein. Nach Abdestillieren von CH_3CN und Sublimation von überschüssigem XeF_2 wird $C_6F_5TeF_3$ als farbloser Festkörper erhalten. Ausbeute: 0,18 g (0,51 m Mol) $\hat{=}$ 79 %; geringe Verunreinigung durch $(C_6F_5)_2TeF_2$.

$C_6F_5TeF_3$ ist hydrolyseempfindlich; Fp. 102-103 °C (Zersetzung).

^{19}F -NMR-Spektrum (RT, CH_3CN): $\delta(TeF_3)$ -77,2 ppm, breit, $\delta(F_O)$ -130,3 ppm,m, $\delta(F_P)$ -147,7 ppm,t, $\delta(F_M)$ -159,8 ppm,m; $^3J(F_P, F_M) = 20$ Hz; Integration $TeF_3:F_O:F_P:F_M = 3:2:1:1,9$. Massenspektrum (70 eV, RT, e/m): 354 ($C_6F_5TeF_3^+$, 36 %). Aufnahme von IR- und Raman-Spektren gelang nicht.

Darstellung von Cs[(C₆F₅)₃AsF₃]

0,50 g (0,81 m Mol) (C₆F₅)₃AsF₂ und 0,13 g (0,86 m Mol) CsF in 50 ml CH₃CN werden 72 Stunden am Rückfluß erwärmt. Nach Abdestillieren der Hälfte des Lösungsmittels wird der Rest vom entstandenen Festkörper abdekantiert, der Rückstand mit wenig CH₃OH und CCl₃F gewaschen und letzte flüchtige Bestandteile bei RT/10⁻³ Torr entfernt. Mer-Cs[(C₆F₅)₃AsF₃] wird als farbloser, hydrolyseempfindlicher Festkörper erhalten. Ausbeute: 0,35 g (0,46 m Mol) ≅ 57 %. In CH₃CN-Lösung erfolgt langsame Dissoziation zu den Edukten.

¹⁹F-NMR-Spektrum (RT, CH₃CN, Zuordnung s. Abb. 1): δ(F_b) +12,38 ppm,t,m, δ(F_a) -34,26 ppm,m, δ(F_{o,c}) -131,5 ppm,m,breit, δ(F_{o,d}) -135,8 ppm,d,m, δ(F_{p,d}) -156,44 ppm,t, δ(F_{p,c}) -157,55 ppm,t, δ(F_{m,d}) -163,24 ppm,m, δ(F_{m,c}) -163,95 ppm,m; ²J(F_{b,a}) = 63,6 Hz, ³J(F_{p,F_{m,d}}) = 19,7 Hz, ³J(F_{p,F_{m,c}}) = 19,9 Hz; Integration F_b:F_a:F_{o,c}:F_{o,d}:F_{p,c}:F_{p,d}:F_{m,c}:F_{m,d} = 1:2:n.b.:2:2:1:4:2.

Darstellung von Cs[(C₆F₅)₃SbF₃]

0,50 g (0,76 m Mol) (C₆F₅)₃SbF₂ und 0,13 g (0,86 m Mol) CsF in 50 ml CH₃OH werden bei RT 48 Stunden gerührt. Nach Abdestillieren von CH₃OH wird der Rückstand mit wenig CH₃OH und CCl₃F gewaschen und letzte flüchtige Bestandteile bei RT/10⁻³ Torr entfernt. Mer-Cs[(C₆F₅)₃SbF₃] wird als farbloser, weder hydrolyse- noch luftempfindlicher Festkörper erhalten. Ausbeute: 0,42 g (0,52 m Mol) ≅ 68 % bez. auf (C₆F₅)₃SbF₂. Fp. > 250 °C.

¹⁹F-NMR-Spektrum (RT, CD₃CN, Zuordnung s. Abb. 1): δ(F_b) -52,75 ppm,t,m, δ(F_a) -86,98 ppm,d,m, δ(F_{o,c}) -126,63 ppm,m, δ(F_{o,d}) -129,85 ppm,m, δ(F_{p,d}) -154,77 ppm,t, δ(F_{p,c}) -155,64 ppm,t, δ(F_{m,d}) -162,55 ppm,m, δ(F_{m,c}) -163,32 ppm,m; ²J(F_a,F_b) ≈ 50 Hz, ³J(F_{p,F_{m,d}}) = ³J(F_{p,F_{m,c}}) = 19,5 Hz; Integration F_b:F_a:F_{o,c}:F_{o,d}:F_{p,c}:F_{p,d}:F_{m,c}:F_{m,d} = 1:2:4:2:2:1:4:2.

Raman-Spektrum (Festkörper, cm⁻¹): 1646 w, 1134 w, 594 s, 565 w, 525 w, 498 vs, 455 s, 399 s, 357 w, 295 w, 187 w, 141 s. IR-Spektrum (CsBr-Preßling, cm⁻¹): 1792 m, 1669 s, 1623 s, 1529 sh, 1523 m, 1425 m, 1363 vw, 1285 vw, 1236 s, 1162 w, 1118 s, 945 w, 899 w, 873 w, 766 w, 714 m, 702 m, 642 w, 533 m,

526 sh, 505 w, 468 w, 439 w, 410 m, 378 w. Molekulargewichtsbestimmung in CH_3CN : 425 g/Mol (ber. 812,8 g/Mol), d. h. in CH_3CN verhält sich $\text{Cs}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SbF}_3]$ als 1:1-Elektrolyt. C-Best.: 26,4 % (ber. 26,6 %).

Reaktion von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SbCl}_2$ mit CsF

0,10 g (0,14 m Mol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SbCl}_2$ und 0,10 g (0,66 m Mol) CsF in 10 ml CH_3OH werden bei RT 48 Stunden gerührt. Nach Abdestillieren von CH_3OH wird der Rückstand mit 10 ml H_2O und wenig CCl_3F gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das gebildete Salz ist identisch mit dem oben beschriebenen.

DANKSAGUNG

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung.

LITERATUR

- 1 Teil der Dissertation von R. Kasemann, Universität Dortmund, 1987; teilweise vorgetragen beim 11. Internationalen Fluorsymposium, Berlin, DDR, 1985, Abstract B-16; R. Kasemann, G. Klein und D. Naumann, J. Fluorine Chem., 29 (1985)99.
- 2 a) D. Naumann und G. Rüther, J. Fluorine Chem., 15 (1980) 213;
b) D. Naumann und S. Herberg, J. Fluorine Chem., 19 (1982) 205;
c) G. Klein und D. Naumann, J. Fluorine Chem., 30 (1985) 259.
- 3 H.-J. Frohn und H. Maurer, J. Fluorine Chem., 34 (1986) 129; 11. Internationales Fluorsymposium, Berlin, DDR, 1985, Abstract P-8; J. Fluorine Chem., 29 (1985) 55.
- 4 H. Preut, R. Kasemann und D. Naumann, Acta Cryst., C42 (1986) 1875.
- 5 A. Augustine, G. Ferguson und F.C. March, Can. J. Chem., 53 (1975) 1647.

- 6 H. Preut, persönliche Mitteilung.
- 7 A.S. Secco, K. Alam, B.J. Blackburn und A.F. Janzen, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 2125.
- 8 R. Kasemann und D. Naumann, Publikation in Vorbereitung.
- 9 D.B. Denney, D.Z. Denney und Y.F. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4064.
- 10 W.A. Sheppard und S.S. Foster, *J. Fluorine Chem.*, 2 (1972/73) 53.
- 11 G. Klein, Dissertation Universität Dortmund, 1984.
- 12 W.A. Sheppard und D.W. Ovenall, *Org. Magn. Resonance*, 4 (1972) 695.
- 13 G.G. Furin, O.I. Andreevskaya und G.G. Yakobson, *Izv. Sibirsk Ozd. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, 3 (1981) 141.
- 14 E. Kostiner, M.L.N. Reddy, D.S. Urch und A.G. Massey, *J. Organometall. Chem.*, 15 (1968) 383.
- 15 M. Field, O. Glemser und G. Christoph, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 953.
- 16 A. Otero und P. Royo, *J. Organometall. Chem.*, 154 (1978) 13.
- 17 L.V. Streng und A.G. Streng, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1370.
- 18 D. Naumann, *Fluor und Fluorverbindungen*, Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1980.
- 19 J. Aramini, R.J. Batchelor, C.H.W. Jones, F.W.B. Einstein und R.D. Sharma, *Can. J. Chem.*, 65 (1987) 2643.