

perimentell auf 2.78 eV, für Di-tert.-butyltriketon ($n_1 = 9.00$, $n_2 = 10.28$, $n_3 = 11.59$ eV) auf 2.59 eV. Eine Abnahme der Aufspaltungen entspräche – bei Vernachlässigung auf n_1 und n_3 verschieden stark wirkender elektronischer Effekte der Alkylgruppen R – einer zunehmenden Verdrillung sowie Vergrößerung des Helixradius in der Reihe $R = CH_3 \approx CH(CH_3)_2 < C(CH_3)_3$. Die beobachteten Aufspaltungen stimmen überdies gut mit theoretischen Vorhersagen (2.72 eV)^[10] für ein hypothetisches Cyclopropantrion überein. Innerhalb der Reihe der Di-, Tri- und Tetraketone^[5] resultiert eine zunehmende n-Aufspaltung.

Eingegangen am 23. Juni 1971,
in veränderter Form am 13. September 1971 [Z 553]

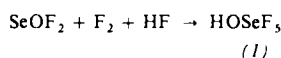
Pentafluor-orthoselensäure

Von Konrad Seppelt^[*]

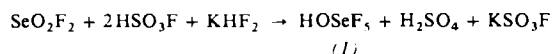
Die Verbindungen der Nichtmetalle der vierten Periode (As, Se, Br) gleichen im allgemeinen ihren Homologen der dritten Periode, während beim Übergang zur fünften Periode oft eine Erhöhung der Koordinationszahl zu beobachten ist, z. B. SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , $H_4TeO_6^{2-}$. So sollte ein dem Schwefeloxiddtetrafluorid analoges Selenoxiddtetrafluorid existieren, beim Tellur findet man hingegen die Pentafluor-orthotellursäure^[11].

Alle Versuche zur Herstellung von $SeOF_4$ sind jedoch erfolglos geblieben. Fluorierung von Seleninylfluorid, $SeOF_2$, mit Halogenfluoriden (ClF_5 , JF_7) ergibt nur Selenitetrafluorid, mit elementarem Fluor unter Druck führt sie zum Selenhexafluorid.

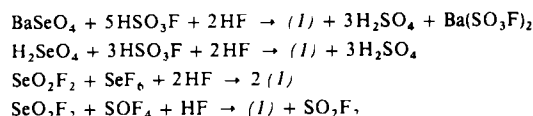
Überraschenderweise bildet sich bei der zuletzt genannten Umsetzung in Gegenwart von Fluorwasserstoff aber die bisher unbekannte Pentafluor-orthoselensäure (1) neben viel Selenhexafluorid.



Gelegentliche Explosionen im Autoklaven während der Reaktion schon wenig oberhalb Raumtemperatur machen diesen Syntheseweg riskant. Als ungefährlicher erweist sich eine Umsetzung von Selenylfluorid^[12]:



Diese Reaktion wird in viel überschüssiger Fluoroschwefelsäure durchgeführt. Aus dem Reaktionsgemisch entweicht beim Erhitzen (1), verunreinigt mit SeO_2F_2 und HF in einer Ausbeute von etwa 30%. Das Produkt kann durch Destillation und fraktionierende Kristallisation gereinigt werden. Unter 10% ist die Ausbeute bei folgenden Umsetzungen:



[*] Dr. K. Seppelt [**]
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[**] Herrn Dr. R. Geist danke ich für die Aufnahme des Massenspektrums, der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, für Fluoroschwefelsäure.

(1) ist ein farbloser, kristalliner Festkörper mit hohem Dampfdruck (0°C: 76 Torr, 15°C: 186 Torr): $F_p = 38^\circ C$, $K_p = 44^\circ C$. Die Bruttozusammensetzung wurde durch Molekulargewichtsbestimmung nach Dumas, durch das Massenspektrum [$m/e = 188-194$ (F_5SeOH 0.5%), 171-177 (F_5Se 3.8%), 168-174 (F_4SeO 3.8%), 149-155 (F_3SeO 6.5%), 133-139 (F_3Se 9%), 130-136 (F_2SeO 100%), 114 bis 120 (F_2Se 5.3%), 111-117 ($FSeO$ 74%), 95-101 (FSe 3.8%), 92-98 (SeO 13%); 75 eV] und die Elementaranalyse gesichert. Bemerkenswert an (1) sind die ausgeprägte Sublimationsfähigkeit sowie die starke Schmelzpunktsdepression im verunreinigten Zustand – typische Eigenschaften nahezu kugelförmiger Moleküle.

Das IR-Spektrum [gasförmig: 3609 (st, νOH), 1171 (st, δOH), 750 (sst, νSeF) und 436 cm^{-1} (st, δSeF)] ist überraschend einfach; seine Interpretation, der ein durch die OH-Gruppe nur wenig gestörtes Oktaedermodell zugrunde liegt, ist nur vorläufig. Aufschlußreich ist das ^{19}F -NMR-Spektrum, ein komplexes Multiplett im Bereich von -65 bis -85 ppm (in $CFCl_3$, intern, 56.4 MHz), welches einwandfrei als AB_4 -Spektrum gedeutet wird^[13]. So ergibt sich: $\delta_{FA} = -77.9$, $\delta_{FB} = -68.3$ ppm; $J_{FA-FB} = 224$ Hz; $R = J/\Delta\delta = 0.395$. Ferner können Seitenbanden beobachtet werden, die vom Isotop ^{77}Se herrühren: $J_{^{77}Se-F} = 1300 \pm 5$ Hz. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Singulett ($\delta = 7.65$ ppm in $CFCl_3$ gegen TMS, extern).

(1) ist eine starke, oxidierende Säure, die aus Natriumchlorid sofort unter Erwärmung Chlor freisetzt. Sie greift Glas und Metalle an; diese Aggressivität wird möglicherweise durch in Spuren vorhandenen Fluorwasserstoff gefördert. Teflon und in geringerem Maße auch Quarz sind resistent.

Die Existenz der Pentafluor-orthoselensäure mit ihrer bis in die Einzelheiten gehenden Ähnlichkeit zur Pentafluor-orthotellursäure offenbart eine interessante Ausnahme von der viel allgemeineren Analogie der Selen- zur Schwefelchemie.

Eingegangen am 25. Oktober 1971 [Z 557]

[1] A. Engelbrecht u. F. Sladky, Angew. Chem. 76, 379 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 383 (1964).

[2] A. Engelbrecht u. B. Stoll, Z. Anorg. Allg. Chem. 292, 20 (1957).

[3] R. K. Harris u. K. J. Parker, J. Chem. Soc. 1961, 4736.

Struktur des 2:1-Cycloadditionsproduktes von Diazomethan und 1,1,1-Trifluor-2-trifluormethyl-3-aza-2,4-trans-hexadien

Von Alfred Gieren^[*] sowie Klaus Burger und Josef Fehn^[**]

Die Umsetzung von Diazomethan (1) mit 1,1,1-Trifluor-2-trifluormethyl-3-aza-2,4-trans-hexadien^[1] (2) ergibt neben einem 1:1-Cycloadditionsprodukt^[2] ein 2:1-Addukt.

Grundsätzlich sind im zweiten Fall drei alternative Additionstypen zu diskutieren, die zu zwei verknüpften Fünfringen (3) – 1,2;3,4-Addition –, zwei kondensierten Sechsringen (4) („criss-cross“-Addition) – 1,3;2,4-Addition – und

[*] Dr. A. Gieren
Abteilung für Röntgenstrukturforschung am
Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung
8 München 15, Schillerstraße 46

[**] Dr. K. Burger und Dipl.-Chem. J. Fehn
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21