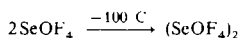


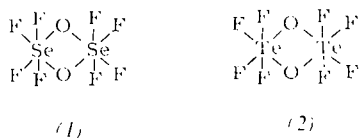
Diselendioxidoktafluorid und Ditellurdioxidoktafluorid

Von Konrad Seppelt^[*]

Vor kurzem wurde Selenoxidtetrafluorid als instabiles Molekül nachgewiesen, das oberhalb -100°C polymerisiert^[1]. Aus dem Polymerisat läßt sich eine einheitliche Fraktion (bis zu 70%) abtrennen, wofür aufgrund der Flüchtigkeit ($K_p=65$, $F_p=-12^\circ\text{C}$) nur die Oligomere $(\text{SeOF}_4)_2$ oder $(\text{SeOF}_4)_3$ infrage kommen. Dampfdichtebestimmung (Mol.-Gew.: gef. 343,8, ber. 341,9) und Massenspektrum [75 eV ; $m/c=325$ ($\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_8^+$ 0,6%), 172 (SeOF_4^+ 19%), 153 (SeOF_3^+ 100%), 137 (SeF_3^+ 26%), 134 (SeOF_2^+ 7%), 118 (SeF_2^+ 7%), 115 (SeOF^+ 15%)] entscheiden für das Dimere (1).



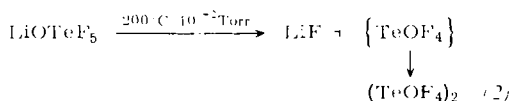
Einem Molekül dieser Summenformel kommt die Struktur eines viergliedrigen Rings zu.



Diese Struktur wird durch das ^{19}F -NMR-Spektrum gestützt, das ein hochaufgelöstes A_2B_2 -Muster zeigt ($\delta_A = -55,5$, $\delta_B = -93,3\text{ ppm}$; $J_{AB}=228$, $J_{\text{SeA}}=1398$, $J_{\text{SeB}}=1306\text{ Hz}$; CFCl_3 als externer Standard). Danach befinden sich in jeder Molekülhälfte zwei Fluoratome in der Vierringebene sowie je eines ober- und unterhalb davon.

Es sollte im Schwingungsspektrum beobachtbar sein, daß das Molekül ein Symmetriezentrum besitzt (Symmetrie D_{2h}). Tatsächlich findet man trotz der großen Zahl von IR- und Raman-Banden nur eine, vermutlich zufällige, Koinzidenz [IR, gasförmig (cm^{-1}): 760 sst, 732 sst, 705 m, 670 s, 627 m, 559 s, 497 m, 431 m, 407 st, 352 m und 268 s. Raman, flüssig (cm^{-1}): 774 m p, 722 sst p, 651 Sch p, 647 st p, 634 s dp, 620 s dp, 472 st p, 430 m dp, 425 Sch dp, 314 s dp, 288 st p, 254 Sch dp, 249 st p, 194 s dp, 162 m p, 150 Sch dp, 102 st p].

Bei der Vakuumpyrolyse von Lithium-pentafluor-orthotellurat^[2] war kein TeOF_4 nachweisbar; wohl aber bildet sich auch hier das zu (1) analoge, ebenfalls farblose Ditellurdioxidoktafluorid (2), $K_p=77,5$, $F_p=28^\circ\text{C}$.



Den Strukturbeweis erbrachten wiederum die Molekulargewichtsbestimmung (gef. 429,7, ber. 439,2), das Massenspektrum [75 eV ; $m/e=444$ ($\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_8^+$ 18%), 425 ($\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_7^+$ 54%), 409 (Te_2OF_7^+ 37%), 222 (TeOF_4^+ 5%), 203 (TeOF_3^+ 34%), 187 (TeF_3^+ 100%), 168 (TeF_2^+ 17%), 165 (TeOF^+ 15%), 149 (TeF^+ 10%)]], das ^{19}F -NMR-Spektrum (A_2B_2 -Typ; $\delta_A=53,5$, $\delta_B=25,6\text{ ppm}$; $J_{AB}=188,5$, $J_{125\text{TeA}}=3700$, $J_{125\text{TeB}}=3600\text{ Hz}$) und die Schwingungsspektren [IR (cm^{-1}): 736 st, 719 sst, 698 st, 660 m, 641 st, 635 m, 405 st, 330 st, 308 st, 285

[*] Dr. K. Seppelt [**]

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

[**] Herrn Dr. R. Geist danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

m und 269 st. Raman (cm^{-1}): 749 m p, 710 s dp, 680 sst p, 656 st p, 606 s p, 589 s dp, 357 m p, 336 m dp, 236 st p, 192 st p, 145 s p].

Die Hydrolyseunempfindlichkeit von (1) ist ein Zeichen für die gute sterische Abschirmung des Selen durch seine oktaedrische Umgebung. Hingegen ist (2) empfindlich gegen Hydrolyse. Besonders schnell reagiert (2) mit Fluorid-Donoren wie KF unter Bildung höherer Polymere $(\text{TeOF}_4)_n$.

Die hier erörterte Ringstruktur ist für Oxidfluoride ungewöhnlich und unseres Wissens neu. Ähnliche Strukturen wurden bisher nur an Ionen beobachtet, z.B. $\text{J}_2\text{O}_{10}\text{H}_2^{+}$ ^[3] und $\text{As}_2\text{O}_2\text{F}_8^{2-}$ ^[4]. Die Dimerisation von SeOF_4 sowie des hypothetischen TeOF_4 unter koordinativer Absättigung (zum Oktaeder) zeigt, wie wenig günstig die fünffache Koordination ist, und daß selbst viergliedrige Ringsysteme trotz gespannter Valenzwinkel eine bevorzugte Anordnung für die Moleküle ergeben. Dabei müssen insbesondere für die *cis*-Anordnung im $\text{O}_2\text{SeF}_4(\text{O}_2\text{TeF}_4)$ -System, die auch bei $(\text{F}_5\text{SO})_2\text{SF}_4$ gefunden wird^[5], elektronische Gründe verantwortlich sein, denn die *trans*-Anordnung führte zu einer sterisch ungehinderten Konfiguration. Der Abstand der beiden Se- bzw. Te-Atome in (1) und (2) ist etwa 30% kleiner als es van-der-Waals-Abstände erlauben würden und andererseits nur etwa 20% größer als in einer Chalkogen-Chalkogen-Einfachbindung. Dieser Abschätzung wurde ein plausibler Winkel am Sauerstoff (100°) zugrunde gelegt. Dennoch erscheint eine Interchalkogenwechselwirkung ($\text{Se} \dots \text{Se}$ bzw. $\text{Te} \dots \text{Te}$) mangels verfügbarer Elektronen wenig wahrscheinlich.

Eingegangen am 19. Oktober 1973 [Z. 952 b]

[1] K. Seppelt, Angew. Chem. 86, 103 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 1 (1974).

[2] K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[3] H. Siebert u. H. Wegener, Angew. Chem. 77, 507 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 523 (1965).

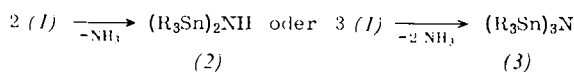
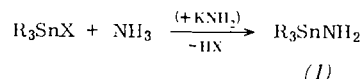
[4] H. Dunken u. W. Haase, Z. Chem. 3, 433 (1963); 4, 156, 193 (1964).

[5] C. I. Merrill u. G. H. Cady, J. Amer. Chem. Soc. 85, 909 (1963).

Tri-tert.-butylstannylamin und Tri-tert.-butylstannyl-N-deuterioamin, die ersten primären Stannylamine

Von Hans-Jürgen Götzel^[*]

Während die primären Amine R_3SiNH_2 ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5)^[1] und R_3GeNH_2 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$)^[2] schon länger bekannt sind, gelang es bisher nicht, ein homologes Stannylamin R_3SnNH_2 (1) darzustellen. Die Umsetzung von Trialkylzinnhalogeniden^[3] oder Trialkylphenylzinn^[4] (Alkyl = CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , *i*- C_3H_7 , *i*- C_4H_9 , Neopentyl und C_6H_{11}) in flüssigem NH_3 mit KNH_2 oder LiNH_2 führt stets zu den sekundären (2) oder tertiären



X = Halogen, C_6H_5 ;

(2), $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$, *i*- C_3H_7 , *i*- C_4H_9 , Neopentyl, C_6H_{11}

(3), $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7

[*] Dr. H.-J. Götzel

Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität
463 Bochum, Postfach 2148