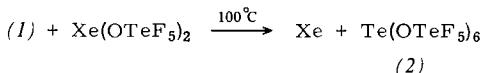
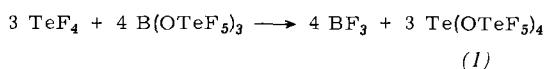


## Das System Te-O-F: $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ [\*\*]

Von Dieter Lentz, Hans Pritzkow und Konrad Seppelt<sup>[\*]</sup>

Die Zufallsentdeckung<sup>[1]</sup> und Strukturaufklärung<sup>[2]</sup> von  $\text{trans}-\text{F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$  (4) gab Anlaß zu gezielten Synthesen höherer Telluroxidfluoride, wobei die Oxidationswirkung von Xenon(II)-Derivaten genutzt wurde. Es galt herauszufinden, wie sehr ein Telluratom sterisch belastbar ist und ob das oktaedrische Bauprinzip gewahrt bleibt. Wie im folgenden nur angedeutet, kann die kovalente Chemie des Tellurs zu großer Vielfalt entwickelt werden.

Zunächst wurde  $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$  (1) synthetisiert ( $\text{Fp}=89^\circ\text{C}$ , Subl.  $110^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar, 99.5% Ausbeute) und mit  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ <sup>[3]</sup> zum  $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$  (2) oxidiert (95% Ausbeute).

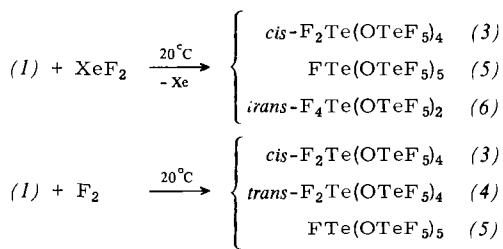


(2) ist das bisher größte Oxidfluorid des Tellurs und aufgrund seiner Masse eine der schwersten aller anorganischen Molekülverbindungen überhaupt.

Die Verbindung (2) ist ein farbloser Feststoff mit dem extremen Schmelzpunkt  $242^\circ\text{C}$ , kann aber trotz der hohen relativen Molekülmasse von 1559.2 bei  $110^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar sublimiert werden. Sie kristallisiert in mindestens zwei Formen [triklin  $\overline{\text{P}1}$ ,  $a=9.096(2)$ ,  $b=9.132(2)$ ,  $c=8.878(3)\text{\AA}$ ,  $\alpha=100.22(2)$ ,  $\beta=99.96(3)$ ,  $\gamma=115.41(2)^\circ$ ,  $Z=1$ ; rhomboedrisch  $a=10.524(2)\text{\AA}$ ,  $\alpha=50.09(2)^\circ$ ,  $Z=1$ ], in beiden Fällen jedoch in einem reinen Molekülgitter.

Abbildung 1 läßt erkennen, wie die großen  $\text{OTeF}_5$ -Liganden eine perfekte Umhüllung des Zentralatoms bewirken, was besonders auf den  $\text{TeOTe}$ -Winkel von  $138^\circ$  zurückzuführen ist. Der hohe Schmelzpunkt ist natürlich eine Folge der kugeligen Gestalt. Die Raumerfüllung ist hier viel besser als bei  $\text{U}(\text{OTeF}_5)_6$ <sup>[4]</sup>, weil dort der Winkel  $\text{U}-\text{O}-\text{Te}$  fast  $180^\circ$  erreicht.

Andererseits reagiert  $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$  (1) mit  $\text{XeF}_2$  sowie mit  $\text{F}_2$  zu einem Gemisch:



Das Produkt  $\text{cis-}\text{F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$  (3) ( $\text{Fp}=-12^\circ\text{C}$ ,  $\text{Kp}=63^\circ\text{C}/3$  mbar) wird als Isomer der schon bekannten  $\text{trans}$ -Verbindung (4) anhand des  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrums erkannt: Es zeigt zwei unterschiedliche Paare von  $\text{OTeF}_5$ -Gruppen ( $\delta_A=51.5$ ,  $\delta_{A'}=51.6$ ,  $\delta_{B_4}=\delta_{B_4}=39.7$ ). Unerklärlieblich bleibt, warum sich bei der Reaktion mit  $\text{XeF}_2$  ausschließlich das  $\text{cis}$ -Isomer bildet, während bei der Fluorierung mit elementarem Fluor auch das  $\text{trans}$ -Isomer entsteht.

Die fünffach substituierte Verbindung  $\text{FTe}(\text{OTeF}_5)_5$  (5) erscheint als Nebenprodukt ( $\text{Fp}=48^\circ\text{C}$ ,  $\text{Kp}=90-100^\circ\text{C}/5$  mbar), sie zeigt im  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum erwartungsgemäß ver-

[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. D. Lentz, Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

schiedene  $\text{OTeF}_5$ -Signale im Intensitätsverhältnis 1:4 ( $\delta_A=48.0$ ,  $\delta_{A'}=48.1$ ,  $\delta_{B_4}=\delta_{B_4}=36.9$ ).

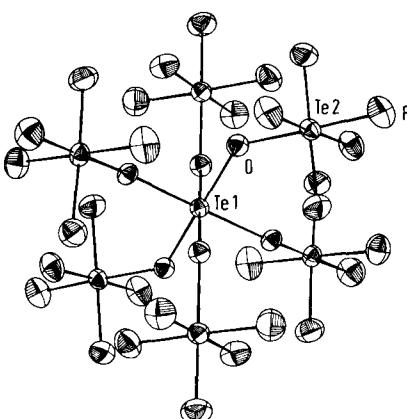
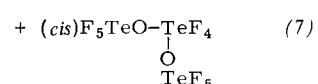
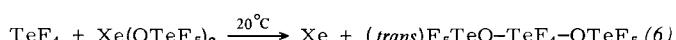


Abb. 1. Kristallstruktur von  $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ , trikline Modifikation,  $R=0.029$ .

Schließlich konnte durch gezielte Synthese ein altes Strukturproblem gelöst werden:



Eine Verbindung  $\text{F}_5\text{TeOTeF}_4\text{OTeF}_5$  war erstmals schon 1956 beschrieben worden, doch blieb die Struktur ungeklärt<sup>[5]</sup>. Wir erhielten ein  $\text{cis}/\text{trans}$ -Gemisch im Mengenverhältnis 3:2, das wegen der auffallend großen Unterschiede in den physikalischen Daten [(6):  $\text{Fp}=19^\circ\text{C}$ ,  $\text{Kp}=150^\circ\text{C}$ ; (7):  $\text{Fp}=-26^\circ\text{C}$ ,  $\text{Kp}=127^\circ\text{C}$ ] durch fraktionierende Kristallisation leicht getrennt werden konnte. Im  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zeigt die  $\text{trans}$ -Verbindung (6) Äquivalenz der vier Fluoratome ( $\delta=20.7$ ), während die  $\text{cis}$ -Verbindung (7) hierfür ein typisches  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Spektrum aufweist ( $\delta_A=27.7$ ,  $\delta_B=35.9$ ). Bis  $150^\circ\text{C}$  wandeln sich die Isomere nicht ineinander um! Der Vergleich der physikalischen Daten zeigt, daß Robinson 1956 wohl ausschließlich die  $\text{cis}$ -Verbindung in Händen hatte, die analoge Schwefelverbindung ist bisher nur in der  $\text{cis}$ -Form bekannt<sup>[6]</sup>.

Alle Reaktionen laufen nahezu quantitativ ab, und für das oft beobachtete Auftreten von polymerem  $(\text{TeOF}_4)_n$ <sup>[1, 7]</sup> fanden wir hier keinerlei Anzeichen.

Die neuen Verbindungen sind erstaunlich hydrolysebeständig. Sie wurden eindeutig charakterisiert (Elementaranalyse, Massenspektrum, IR-, Raman- und NMR-Spektren); ihre Daten sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen.

Eingegangen am 12. Juli 1977 [Z 786]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63599-48-4 / (2): 63569-52-8 / (3): 63598-93-6 / (4): 60788-81-0 / (5): 63599-47-3 / (6): 63569-53-9 / (7): 63598-94-7 /  $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ : 40934-88-1 /  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ : 25005-56-5 /  $\text{TeF}_4$ : 15192-26-4 /  $\text{XeF}_2$ : 13709-36-9 /  $\text{F}_2$ : 16984-48-8.

[1] K. Seppelt, Chem. Ber. 110, 1470 (1977).

[2] H. Pritzkow, K. Seppelt, Angew. Chem. 88, 846 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 771 (1976).

[3] F. Sladky, Monatsh. Chem. 101, 1559, 1571 (1970).

[4] K. Seppelt, Chem. Ber. 109, 1046 (1976); L. K. Templeton, D. M. Templeton, N. Bartlett, K. Seppelt, Inorg. Chem. 15, 2720 (1976).

[5] R. Campbell, P. L. Robinson, J. Chem. Soc. 1956, 3454.

[6] C. I. Merrill, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc. 85, 909 (1963).

[7] F. Sladky, H. Kropshofer, O. Leitzke, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 134.