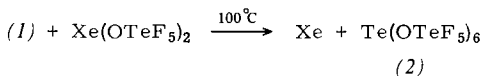
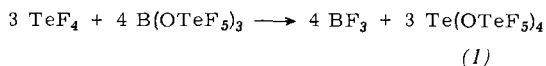


Das System Te-O-F: $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ [**]

Von Dieter Lentz, Hans Pritzkow und Konrad Seppelt [•]

Die Zufallsentdeckung^[1] und Strukturaufklärung^[2] von $\text{trans-F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$ (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 ($F_p = 89^\circ\text{C}$, Subl. $110^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar, 99.5% Ausbeute) und mit $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ ^[3] zum $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ (2) oxidiert (95% Ausbeute).

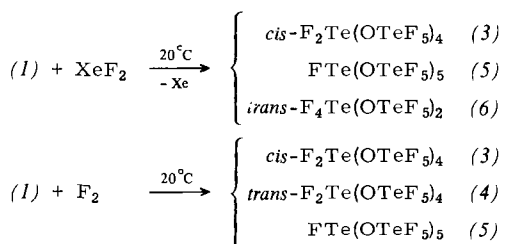


(2) ist das bisher größte Oxidfluorid des Tellurs und aufgrund seiner Masse eine der schwersten aller anorganischen Molekülverbindungen überhaupt.

Die Verbindung (2) ist ein farbloser Feststoff mit dem extremen Schmelzpunkt 242°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 $P\bar{1}$, $a = 9.096(2)$, $b = 9.132(2)$, $c = 8.878(3)$ Å, $\alpha = 100.22(2)^\circ$, $\beta = 99.96(3)^\circ$, $\gamma = 115.41(2)^\circ$, $Z = 1$; rhomboedrisch $a = 10.524(2)$ Å, $\alpha = 50.09(2)^\circ$, $Z = 1$], in beiden Fällen jedoch in einem reinen Molekülgitter.

Abbildung 1 läßt erkennen, wie die großen OTeF_5 -Liganden eine perfekte Umhüllung des Zentralatoms bewirken, was besonders auf den TeOTe -Winkel von 138° zurückzuführen ist. Der hohe Schmelzpunkt ist natürlich eine Folge der kugeligen Gestalt. Die Raumerfüllung ist hier viel besser als bei $\text{U}(\text{OTeF}_5)_6$ ^[4], weil dort der Winkel U-O-Te fast 180° erreicht.

Andererseits reagiert $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$ (1) mit XeF_2 sowie mit F_2 zu einem Gemisch:



Das Produkt $\text{cis-F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$ (3) ($F_p = -12^\circ\text{C}$, $K_p = 63^\circ\text{C}/3$ mbar) wird als Isomer der schon bekannten trans -Verbindung (4) anhand des ^{19}F -NMR-Spektrums erkannt: Es zeigt zwei unterschiedliche Paare von OTeF_5 -Gruppen ($\delta_A = 51.5$, $\delta_{A'} = 51.6$, $\delta_B = \delta_{B'} = 39.7$). Unerklärlich bleibt, warum sich bei der Reaktion mit XeF_2 ausschließlich das cis -Isomer bildet, während bei der Fluorierung mit elementarem Fluor auch das trans -Isomer entsteht.

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

schiedene OTeF_5 -Signale im Intensitätsverhältnis 1:4 ($\delta_A = 48.0$, $\delta_{A'} = 48.1$, $\delta_B = \delta_{B'} = 36.9$).

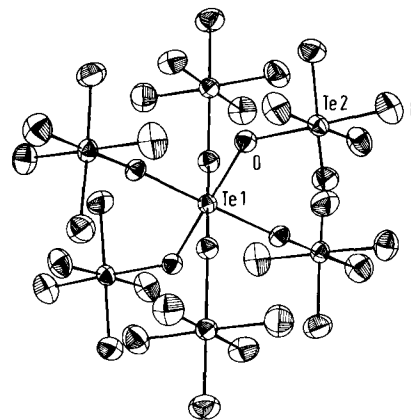
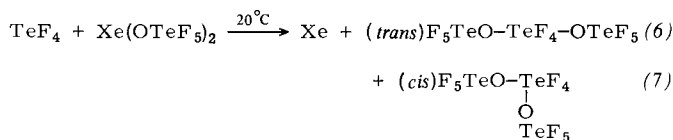


Abb. 1. Kristallstruktur von $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$, trikline Modifikation, $R = 0.029$.

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^[5]. Wir erhielten ein cis/trans -Gemisch im Mengenverhältnis 3:2, das wegen der auffallend großen Unterschiede in den physikalischen Daten [(6): $F_p = 19^\circ\text{C}$, $K_p = 150^\circ\text{C}$; (7): $F_p = -26^\circ\text{C}$, $K_p = 127^\circ\text{C}$] durch fraktionierende Kristallisation leicht getrennt werden konnte. Im ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt die trans -Verbindung (6) Äquivalenz der vier Fluoratome ($\delta = 20.7$), während die cis -Verbindung (7) hierfür ein typisches A_2B_2 -Spektrum aufweist ($\delta_A = 27.7$, $\delta_B = 35.9$). Bis 150°C wandeln sich die Isomere nicht ineinander um! Der Vergleich der physikalischen Daten zeigt, daß Robinson 1956 wohl ausschließlich die cis -Verbindung in Händen hatte, die analoge Schwefelverbindung ist bisher nur in der cis -Form bekannt^[6].

Alle Reaktionen laufen nahezu quantitativ ab, und für das oft beobachtete Auftreten von polymerem $(\text{TeOF}_4)_n$ ^[1, 7] 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 / TeF_4 : 15192-26-4 / XeF_2 : 13709-36-9 / F_2 : 16984-48-8.

[•] 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.

[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.