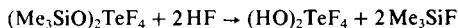


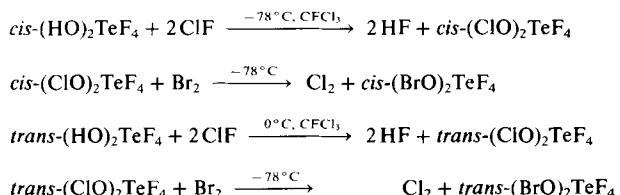
Abb. 1. Molekülstruktur von *trans*-[(CH₃)₂SiO]₂TeF₄ im Kristall. P₂1/n, $a = 1035.0(3)$, $b = 1127.0(3)$, $c = 636.0(2)$ pm, $\beta = 90.13(2)$ °; 2222 Reflexe, alle Atome außer H anisotrop verfeinert, $R_w = 0.025$. α TeOSi = 137.4°.

Aus den isomerenreinen Silylestern werden die isomerenreinen Säuren durch HF-Spaltung erhalten.



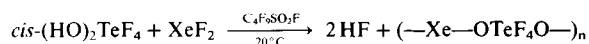
cis-(HO)₂TeF₄ ist ein farbloser, sublimierbarer Feststoff, Fp = 106 °C; ¹⁹F-NMR: A₂B₂-Spektrum ($\delta_A = 34.33$, $\delta_B = 42.37$, $J_{AB} = 149.47$ Hz). Auch *trans*-(HO)₂TeF₄ ist farblos und sublimierbar, Fp = 116 °C; ¹⁹F-NMR: scharfes Singulett ($\delta = 39.65$). Beide Säuren sind thermisch bis weit über 100 °C stabil, wandeln sich auch nicht ineinander um und sind in Wasser unzersetzt löslich.

Die Struktur bleibt auch bei einfachen chemischen Reaktionen erhalten:



Verbindungen mit geminalen Halogenoxy-Gruppen sind bis jetzt kaum bekannt. Beide Bis(chloroxy)tellurtetrafluoride sind gelbe Flüssigkeiten: *cis*-(ClO)₂TeF₄, Fp = -77.8 °C, Kp < 20 °C/10⁻² mbar, ¹⁹F-NMR: A₂B₂-Spektrum ($\delta_A = 51.71$, $\delta_B = 57.37$, $J_{AB} = 159.7$ Hz); *trans*-(ClO)₂TeF₄, Fp = -66.7 °C, Kp < 20 °C/10⁻² mbar, ¹⁹F-NMR: Singulett ($\delta = 54.65$). Sie sind empfindlich gegen Hydrolyse und Licht. Thermisch sehr empfindlich ist *cis*-(BrO)₂TeF₄, eine rote Flüssigkeit, welche sich bei ca. 0 °C zersetzt (Fp = -31.5 °C, ¹⁹F-NMR: A₂B₂-Muster mit $\delta_A = 48.07$, $\delta_B = 52.67$, $J_{AB} = 172$ Hz); das *trans*-Isomer ist etwas stabiler (Fp = 23 °C, ¹⁹F-NMR: Singulett bei $\delta = 51.60$).

Ausgehend von *cis*-(HO)₂TeF₄ ist auch eine polymere Xenonverbindung erhältlich:



Dieser zartgelbe Feststoff ist unlöslich in allen üblichen Solventien und zersetzt sich oberhalb 80 °C unter Verpuffen und Xenonentwicklung.

Alle neuen Verbindungen wurden auch durch Elementaranalyse und Schwingungsspektroskopie identifiziert.

Eingegangen am 8. September 1980 [Z 936 a]

- [1] R. Höfer, O. Glemser, Angew. Chem. 85, 1105 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1000 (1973); D. Lenz, H. Pritzkow, K. Seppelt, Inorg. Chem. 17, 1926 (1978); K. Seppelt, Angew. Chem. 91, 199 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 186 (1979).
 [2] L. Kolditz, I. Fitz, Z. Anorg. Allg. Chem. 349, 175 (1967); G. W. Fraser, G. D. Meikle, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 624; U. Elgad, H. Selig,

Inorg. Chem. 14, 140 (1975). Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurden *cis*- und *trans*-(HO)₂TeF₄ auch von W. Tötsch und F. Sladky beschrieben (J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 927): Die Daten der auf andere Weise hergestellten Isomere stimmen mit den von uns gefundenen Werten im Falle des *trans*-(HO)₂TeF₄ annähernd überein, für *cis*-(HO)₂TeF₄ wurde jedoch ein wesentlich höherer Schmelzpunkt (165 °C) angegeben (Hydratbildung?).

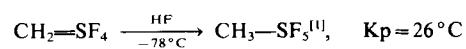
[3] K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 287 (1974).

CH₃—SF₄⁺SbF₆⁻, ein „Sulfuranonium“-Salz^[**]

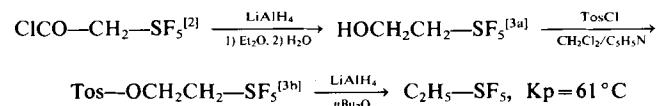
Von Gert Kleemann und Konrad Seppelt^[*]

Die kinetische Stabilität von Schwefelhexafluorid gegen alle chemischen Angriffe ist weithin bekannt und wird mit der nahezu perfekten Abschirmung des zentralen Schwefelatoms durch die sechs Fluorliganden erklärt. Auch die Alkyl-Derivate CH₃—SF₅ und C₂H₅—SF₅ sind gegenüber Basen – z. B. selbst bei erhöhter Temperatur gegen konzentrierte Laugen oder Alkyllithium – inert. Beim Angriff von Lewis-Säuren ist hier jedoch die Abstraktion eines Fluoridions im Primärschritt bereits leicht möglich.

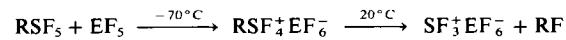
Methyl- und Ethylschwefelpentafluorid wurden nach



bzw.

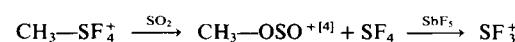


hergestellt. Beide reagieren schon bei tiefen Temperaturen mit AsF₅ oder SbF₅ unter Bildung farbloser Feststoffe, die sich bei Raumtemperatur irreversibel zersetzen.



Die Zwischenprodukte und ihre Zerfallsreaktion haben wir am Beispiel des Systems CH₃SF₅/SbF₅ in SO₂ als Lösungsmittel durch NMR-Spektroskopie untersucht (vgl. Abb. 1).

Neben den bekannten Signalen der Ausgangsverbindung CH₃SF₅^[2] tritt im ¹H-NMR-Spektrum ein Quintett, im ¹⁹F-NMR-Spektrum ein Quartett auf, die dem Kation CH₃—SF₄⁺ zuzuordnen sind. Diese Interpretation setzt magnetische Äquivalenz der Fluoratome durch schnellen intramolekularen Austausch voraus. Weitere Signale kündigen schon die Zersetzung des „Sulfuranonium“-Ions nach



an, wobei sich intermediär CH₃⁺ bilden könnte.

Aus unseren Befunden geht hervor, daß – entweder der Ersatz eines Fluoratoms in SF₆ durch die sterisch mindestens gleich stark abschirmende Methyl- oder Ethylgruppe eine drastische Änderung der elektronischen Eigenschaften des Moleküls bewirkt, insbeson-

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. G. Kleemann
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

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

dere eine Zunahme der Basizität der restlichen Fluoratome,

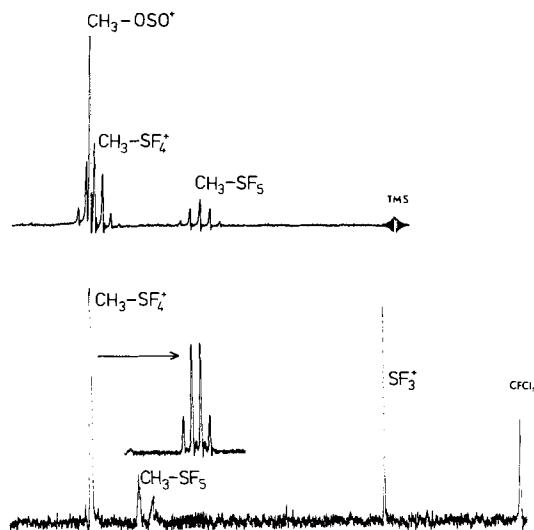


Abb. 1. ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum (unten) einer Lösung von CH_3SF_5 und SbF_5 in SO_2 bei -80°C .

CH_3SF_5 : $\delta_{\text{H}} = 3.4$, $\delta_{\text{F}} = -84.0$, $\delta_{\text{FBa}} = -70.5$, $J_{\text{HF}} = 10.25$ Hz, $J_{\text{ABa}} = 150$ Hz; CH_3SF_4^+ : $\delta_{\text{H}} = 5.28$, $\delta_{\text{F}} = -80.7$, $J_{\text{HF}} = 8.6$ Hz; CH_3OSO^+ : $\delta = 5.35$ (vgl. [4]); SF_3^+ : $\delta_{\text{F}} = -25.5$. Im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet man zusätzlich mehrere breite Signale bei $\delta = +100$ bis $+150$ für die Sb—F-Atome.

dere eine Zunahme der Basizität der restlichen Fluoratome,

– oder die Reaktivität von SF_6 in Gegenwart der stärksten Lewis-Säuren bisher doch noch nicht genau genug untersucht worden ist.

Eingegangen am 6. April 1981 [Z 936 b]

- [1] H. Bock, J. E. Boggs, G. Kleemann, D. Lenz, H. Oberhammer, E. M. Peters, K. Seppelt, A. Simon, B. Solouki, *Angew. Chem.* 91, 1008 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 944 (1979).
- [2] G. Kleemann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* 112, 1140 (1979).
- [3] a) $K_p = 76^\circ\text{C}/65$ mbar; b) $F_p = 56^\circ\text{C}$.
- [4] Das Ion CH_3OSO^+ entsteht auch aus $\text{CH}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ in SO_2 oder SO_2ClF ; vgl. G. A. Olah, D. J. Donovan, H. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2661 (1976).

Hydroformylierung von Alkylidin(nonacarbonyl)tricobalt-Clustern: Modellreaktion für die Umwandlung von Synthesegas in sauerstoffhaltige C_1 - und C_2 -Verbindungen^[]**

Von Giuseppe Fachinetti, Raffaello Lazzaroni und Sergio Pucci^[*]

Den spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften nach^[1] gehört $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{OH}$ (1) zu den bekannten Alkylidin(nonacarbonyl)tricobalt-Clustern^[2], von denen einige schon früher photochemisch hydriert wurden^[3]. Nach Bergmann und Stuhl^[4] reagieren die Komplexe $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CR}$ mit Wasserstoff rein thermisch zu Alkanen, Alkenen, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und sehr geringen Anteilen Cobalt. Dies und die Tatsache, daß (1) sich in einem Gleichgewicht mit $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ befindet^[5], veranlaßten

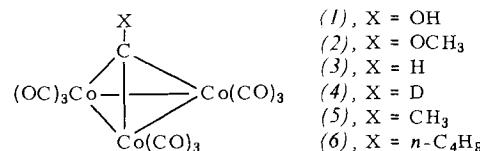
[*] Dr. G. Fachinetti [[†]]
Istituto di Chimica Generale dell'Università
Via Risorgimento 35, I-56100 Pisa (Italien)

Dr. R. Lazzaroni, Dr. S. Pucci
Centro di Studio del C.N.R. per le Macromolecole
Stereordinate ed Otticamente Attive
Via Risorgimento 35, I-56100 Pisa (Italien)

[+] Korrespondenzautor.

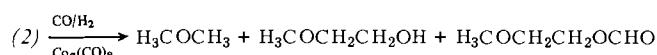
[**] Diese Arbeit wurde vom C.N.R. (Roma) unterstützt. Dr. L. Kaplan danken wir für Diskussionsbeiträge.

uns, (1) als mögliche Zwischenstufe bei der von Feder und Rathke^[6] beschriebenen Hydrierung von CO in homogener Phase in Gegenwart von Carbonylcobalt-Verbindungen anzunehmen.

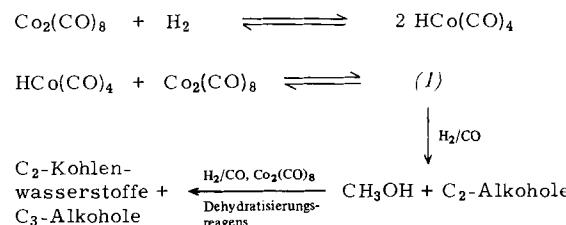


Um diese Hypothese zu stützen, untersuchten wir die Reaktionen der Alkylidin-Komplexe (2)–(4)^[7] mit Synthesegas bei hohen Temperaturen und Drücken in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; wie (1) setzen sich auch die Cluster (2)–(4) mit CO/H_2 nicht zu Alkenen um, so daß sie von uns als Modellverbindungen für das labile (1) betrachtet werden.

Das Methoxy-Derivat (2), dessen IR-Spektrum im CO-Streckschwingungsbereich sich mit dem von (1) deckt, reagiert mit CO/H_2 (Xylool, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, ca. 115 bar, 15 h, 120°C) vollständig; dabei fällt kein Niederschlag aus, und die einzigen nachweisbaren Carbonylverbindungen im Produktgemisch sind $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. An organischen Verbindungen entstehen – neben unterschiedlichen Anteilen 2-Methoxyethylformiat – Dimethylether und Methoxyethanol (1 : 10), die Methanol bzw. Ethylenglykol, zwei der Produkte der katalytischen CO-Hydrierung^[6], ähneln.



Nach diesen Befunden könnte das intermediäre Auftreten des Hydroxymethylidin-Clusters (1) bei der CO-Hydrierung nicht nur die Bildung von Methanol, sondern auch die von C_2 -Alkoholen erklären; höhere Homologe könnten in Gegenwart eines Dehydratisierungssagens und unter den Bedingungen der Oxo-Synthese entstehen (Schema 1).



Schema 1. Möglicher Mechanismus der homogenen Fischer-Tropsch-Reaktion: eine Folge von Hydroformylierungsschritten.

Eine dem Reaktionsgemisch nach 4 h entnommene Probe enthält Methoxyacetaldehyd, der wahrscheinlich die Vorstufe für 2-Methoxyethanol ist. Bei der unter milderer Bedingungen verlaufenden Umsetzung von (3) und (4) mit Synthesegas entstehen quantitativ CH_3CHO bzw. CH_2DCHO . Diese Befunde bestätigen, daß Aldehyde und unter drastischeren Bedingungen Alkohole sowie Alkane aus Alkylidin-Komplexen gebildet werden, ohne daß intermediär Alkene auftreten. Die früher beobachtete Bildung von Propionaldehyd bei der Reaktion von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCH}_3$ mit Synthesegas^[8] läßt sich so als ein dem allgemeinen Reaktionsschema folgender Spezialfall einordnen.

Der ungesättigte 46e-Dreikern-Cluster $\text{HCo}_3(\text{CO})_9$, (7) reagiert mit Acetylen^[9] und – vermutlich unter H_2 -Ent-