

**Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeF: Das erste isolierte Selenenylfluorid\*\***

Helmut Poleschner,\* Stefan Ellrodt, Moritz Malischewski, Jun-ya Nakatsuji, Christian Rohner und Konrad Seppelt

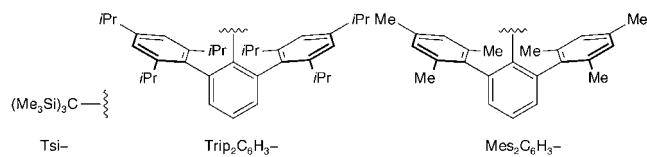
*In memoriam Reiner Radeglia*

Trotz intensiver Forschung in der modernen Fluor- und Selenchemie gibt es selbst bei scheinbar einfachen Verbindungen noch immer weiße Flecken. So hat sich die lange vergeblich gesuchte Verbindungsklasse der Selenenylfluoride, RSeF, ebenso wie SeF<sub>2</sub> und FSeSeF, die nur in Tieftemperaturmatrix nachgewiesen wurden,<sup>[1]</sup> als äußerst instabil erwiesen, und auf die Existenz von CF<sub>3</sub>SeF konnte nur indirekt geschlossen werden.<sup>[2]</sup> Reagentien des Typs *N*-Phenylselenophthalimid/Et<sub>3</sub>N·3HF,<sup>[3]</sup> Ph<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>/XeF<sub>2</sub>,<sup>[4,5]</sup> PhSeEMe<sub>3</sub>/XeF<sub>2</sub> (E = Si, Ge, Sn, Pb)<sup>[5a,6]</sup> und PhSeOTf/Et<sub>3</sub>N·3HF<sup>[7]</sup> fungieren als PhSeF-Äquivalente und können zur PhSeF-Addition an Olefine und Acetylene, hier über Selenireniumionen,<sup>[8]</sup> genutzt werden. Wir haben Arylselenmonofluoride, ArSeF, sowohl durch sterischen Schutz (Ar = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl = Supermesityl, Mes<sup>\*</sup>) als auch durch intramolekulare Koordination mit Aminogruppen<sup>[9]</sup> (Ar = 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) stabilisiert und deren Existenz erstmals NMR-spektroskopisch nachgewiesen.<sup>[10]</sup> Die Experimente, gestützt durch quantenchemische Rechnungen, zeigen, dass nicht-stabilisierte RSeF, wahrscheinlich über RSeF<sub>2</sub>–SeR, in einer reversiblen Gleichgewichtsreaktion zu den Diseleniden R<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> und Organoselentrifluoriden RSeF<sub>3</sub> disproportionieren.<sup>[10,11]</sup>

Tellurenylfluoride, ArTeF, wurden als monomeres 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeF NMR-spektroskopisch in Lösung beobachtet,<sup>[12]</sup> während kürzlich eine Arbeit über das Dimer BbtTeF<sub>2</sub>–TeBbt mit der sperrigen 2,6-Bis(trimethyl-

silyl)methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]phenyl-Gruppe (Bbt) erschienen ist.<sup>[13]</sup>

Ziel unserer bereits 2005 begonnenen Untersuchung war es, durch noch größere sterische Schutzgruppen als Mes<sup>\*</sup>, RSeF und eventuell auch RTeF in reiner, kristalliner Form zu isolieren. Wir haben daher mit folgenden Resten gearbeitet: Tris(trimethylsilyl)methyl (Trisyl, Ts), 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl (Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) und 2,6-Bis(mesityl)phenyl (Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).



Insbesondere *m*-Terphenylreste haben als sterische Schutzgruppen breite Anwendung gefunden<sup>[14]</sup> und wurden auch in die Se- und Te-Chemie eingeführt.<sup>[15,11]</sup>

Zur Herstellung der REF (E = Se, Te) sollten neben den Dichalkogeniden, R<sub>2</sub>E<sub>2</sub>, auch die Trimethylsilyl- und Trimethylzinnchalkogenide, RESiMe<sub>3</sub> und RESnMe<sub>3</sub>, mit XeF<sub>2</sub> fluoriert werden.<sup>[4–6,10]</sup> Generell wurden die Reaktionsbedingungen durch Tieftemperatur-NMR-Experimente optimiert.

Tsi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub><sup>[16]</sup> reagiert mit XeF<sub>2</sub> bei –40 °C in CFCl<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu TsiSeF. Die Kristallisation des TsiSeF gelang jedoch nicht (Schema 2, NMR-Daten Tabelle 1). TsiSeF zeigt die erwartete sehr hohe <sup>19</sup>F-Abschirmung,  $\delta_F = -371.0$  ppm, verbunden mit einer extrem starken Entschirmung der <sup>77</sup>Se-Kerne,  $\delta_{Se} = 2028.1$  ppm,  $^1J_{Se,F} = 791.9$  Hz, vgl. Lit. [10].

Versuche, das bisher in reiner Form unbekannte Diselenid (Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> ausgehend von Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I<sup>[14a,17]</sup> herzustellen, liefern stets nur Gemische aus dem Di- und Triselenid (vgl. hierzu Lit. [18]). Reines (Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, hergestellt durch Nitrosierung des Selenols Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeH mit Isoamyl-nitrit<sup>[15a,c,d,19]</sup> (Schema 1, Struktur<sup>[20]</sup>), reagiert mit XeF<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. CFCl<sub>3</sub> bis zu 4 h bei –30 °C zu dem nur in Spuren nachweisbaren Selenenylfluorid Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeF ( $\delta_F = -343.6$  ppm). Neben nicht umgesetztem Diselenid entsteht vor allem das Trifluorid Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeF<sub>3</sub> (Schema 2).

Auch die Synthese des mit XeF<sub>2</sub> vermutlich leichter fluorierbaren<sup>[5a,6,10]</sup> Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeSiMe<sub>3</sub> aus Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeLi und Me<sub>3</sub>SiCl bzw. Me<sub>3</sub>SiOTf gelingt nicht, es entsteht überwiegend Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeH ( $\delta_{Se} = 107.8$  ppm,  $^1J_{Se,H} = 63.1$  Hz, siehe Lit. [15a]). Durch Reaktion von Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeLi mit *t*Bu-Me<sub>2</sub>SiOTf lässt sich aber das Silan Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeSiMe<sub>2</sub>*t*Bu herstellen (vgl. Lit. [21], Schema 1, Struktur<sup>[20]</sup>). Diese Ver-

[\*] Dr. H. Poleschner, S. Ellrodt, M. Malischewski, Prof. Dr. K. Seppelt  
Institut für Chemie und Biochemie, Anorganische und Analytische  
Chemie, Freie Universität Berlin  
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: hpol@chemie.fu-berlin.de

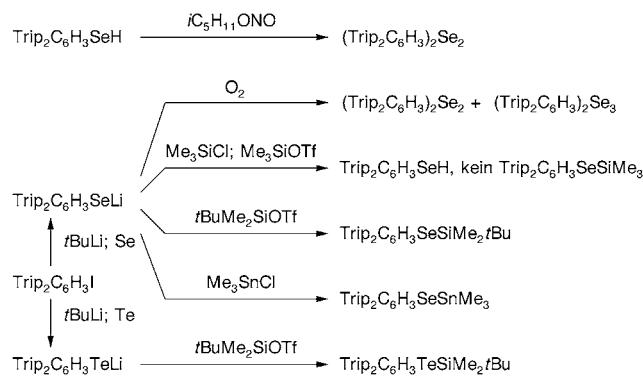
J.-y. Nakatsuji  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
Hiroshima University  
1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8526 (Japan)  
C. Rohner  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Justus-Liebig-Universität Gießen  
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem  
Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.  
S.E. und C.R. Synthese und Kristallisation von Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeF, M.M.  
Synthese und Kristallisation von Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeF<sub>2</sub>–TeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Trip<sub>2</sub>, J.-y.N.  
Fluorierung von (Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>. Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> = 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-  
propylphenyl)phenyl.

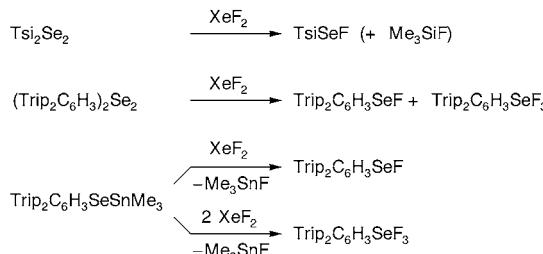
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201106708> zu finden.

Tabelle 1:  $^{77}\text{Se}$ -,  $^{125}\text{Te}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten [ppm, Hz] der Se-F- und Te-F-Verbindungen bei der Messtemperatur  $T$  [ $^{\circ}\text{C}$ ].

	Solvans	$T$	$\delta(^{77}\text{Se})$ ( $^1J_{\text{Se},\text{F}}$ )   $\delta(^{125}\text{Te})$ ( $^1J_{\text{Te},\text{F}}$ )	$\delta(^{19}\text{F})$ ( $^2J_{\text{F},\text{F}}$ ) [ $^1J_{\text{Se},\text{F}}$ ] [ $^1J_{\text{Te},\text{F}}$ ]
Ts <sub>3</sub> SeF	CFCl <sub>3</sub>	-80	2028.1 (d, 791.9)	-371.0 [785.8]
Trip <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> SeF	CFCl <sub>3</sub>	-40	1784.0 (d, 755.0)	-343.6 [754.0]
Trip <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> SeF <sub>3</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	1182.6 (d, t) (794.7, F <sub>e</sub> ; 110.4, F <sub>a</sub> )	F <sub>e</sub> : -73.69 (t, 1F) (83.8) [794.2] F <sub>a</sub> : -0.37 (d, 2F) (83.8) [110.9]
Mes <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> TeF <sub>2</sub> -TeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Mes <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-80	1516.6 (t, 1162.0) 1164.9 (s)	-95.9
Mes <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> TeF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-40	1640.2 (d, t) (2286.5, F <sub>e</sub> ; 261.8, F <sub>a</sub> )	F <sub>e</sub> : -127.0 [2276.6] F <sub>a</sub> : -62.8
Trip <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> TeF <sub>2</sub> -TeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Trip <sub>2</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	1502.4 (t, 909.2, TeF <sub>2</sub> -Te) 1285.5 (s, TeF <sub>2</sub> -Te)	-91.38 (s) [909.6]
Trip <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> TeF <sub>3</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-20	1636.8 (d, t) (2273.6, F <sub>e</sub> ; 352.2, F <sub>a</sub> )	F <sub>e</sub> : -125.8 (t, 1F) (27.5) [2273.9] F <sub>a</sub> : -62.9 (d, 2F) (27.2) [373.2]



Schema 1. Synthese der Se- und Te-Startverbindungen.



Schema 2. Fluorierung der Se-Verbindungen.

bindung reagiert in CFCl<sub>3</sub> innerhalb von 3 h bei -30°C, jedoch nicht mit XeF<sub>2</sub>, obwohl PhSeSiMe<sub>2</sub>tBu durch XeF<sub>2</sub> leicht in [PhSeF] und tBuMe<sub>2</sub>SiF gespalten wird.<sup>[5a]</sup> Führt man die Fluorierung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CHCl<sub>3</sub> 3 h bei -30°C durch, entstehen als Hauptprodukte nur Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeF<sub>3</sub> und tBuMe<sub>2</sub>SiF ( $\delta_{\text{F}} = -171.1$  ppm, vgl. Lit. [22]). Das Zielprodukt Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeF findet sich im  $^{19}\text{F}$ -Spektrum nicht einmal in Spuren.

Schließlich haben wir das Zinnselenid Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeSnMe<sub>3</sub> durch Reaktion von Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeLi mit Me<sub>3</sub>SnCl synthetisiert, analog auch Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeSnMe<sub>3</sub> (Schema 1, Strukturen<sup>[20]</sup>). Letzteres liefert bei Reaktionen mit XeF<sub>2</sub> keine brauchbaren Ergebnisse. Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeSnMe<sub>3</sub> dagegen reagiert mit XeF<sub>2</sub> in CFCl<sub>3</sub> bei -30°C in 3 h vollständig und selektiv zum Selenenylfluorid Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeF und zu unlöslichem Me<sub>3</sub>SnF, ohne dass Trifluorid beobachtet wird. Das  $^{19}\text{F}$ -Signal

erscheint bei -343.6 ppm, die  $^{77}\text{Se}$ -Resonanz bei 1784.0 ppm mit einer  $^1J_{\text{Se},\text{F}}$ -Kopplung von 755.0 Hz. Nach Isolation von Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeF können Einkristalle für eine Strukturanalyse aus Ether gewonnen werden. Abbildung 1 zeigt als Hauptergebnis der Arbeit die erste Molekülstruktur eines Selenenylfluorids.<sup>[23]</sup>

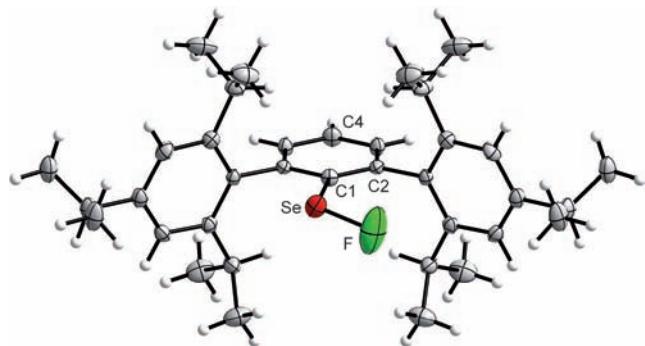


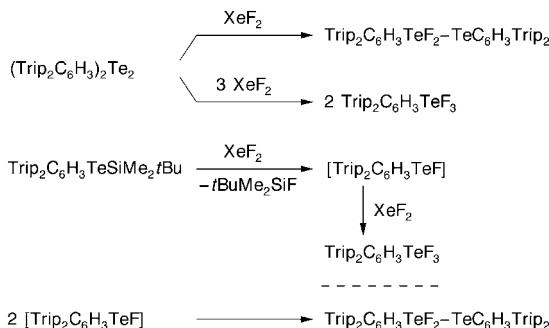
Abbildung 1. Molekülstruktur von Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeF mit Schwingungsellipsoiden einer 50-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit (DIAMOND<sup>[28]</sup>). Die SeF-Gruppe ist über zwei Positionen fehlgeordnet, es wird nur eine Orientierung gezeigt. Ausgewählte Bindungsparameter [pm, °]: Se-F 168.23(5), Se-C1 191.65(4); C1-Se-F 102.837(11), Se-C1-C2 128.783(14), C2-C1-Se-F -14.607(21). Der Diederwinkel zwischen der Se-F-Bindung und der Ebene des zentralen Benzolrings beträgt 14.6°.

Zum Vergleich haben wir Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeF<sub>3</sub> durch Reaktion von Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeSnMe<sub>3</sub> mit zwei Äquivalenten XeF<sub>2</sub> hergestellt. Bei Kristallisierungsversuchen mit dieser Verbindung in PFA-Rohren entstand durch partielle Hydrolyse Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeOF (Struktur<sup>[20]</sup>).

Die Se-F-Bindung in Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SeF ist vergleichsweise kurz (168.23(5) pm) und ähnelt der zum äquatorialen Fluor im SeF<sub>4</sub><sup>[24]</sup> (168.2 pm, Gasphasenwert) und im SeOF<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion (176.68 pm). Für Mes<sub>2</sub>SeF<sub>2</sub><sup>[26]</sup> mit 188.87 und 187.76 pm und Bis(2,2-biphenylen)selendifluorid<sup>[27]</sup> mit 185.3 pm wurden längere Se-F-Bindungen ermittelt. Auch der Bindungswinkel am Selen, 102.84(1)°, ähnelt dem zu den äquatorialen Fluoratomen im SeF<sub>4</sub><sup>[24]</sup> (100.6°).

Fluorierungsversuche in der Tellurreihe haben wir mit (Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>2</sub><sup>[11]</sup> begonnen, dessen Reaktion mit XeF<sub>2</sub> bei -30°C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erste Hinweise auf ein gemischtvalentes

Difluorid  $\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_2\text{--TeC}_6\text{H}_3\text{Mes}_2$  gibt: Im  $^{125}\text{Te}$ -Spektrum tritt ein Triplet bei 1516.6 ppm und ein Singulett bei 1164.9 ppm auf. Die Spektren zeigen dagegen kein monomeres  $\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}$ . Die Fluorierung von  $(\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Te}_2$ <sup>[29]</sup> (Struktur<sup>[20]</sup>) mit  $\text{XeF}_2$  3 h bei  $-30^\circ\text{C}$  in  $\text{CFCl}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  liefert weinrote Lösungen, aus denen nach Entfernen des Lösungsmittels ein ebenso gefärbter, bei Raumtemperatur an Luft stabiler Feststoff isoliert werden kann (Schema 3). Die NMR-Spektren geben auch hier keinen Hinweis auf mono-



Schema 3. Fluorierung der Te-Verbindungen.

meres  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}$ . Neben Spuren von  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_3$  zeigt das  $^{125}\text{Te}$ -Spektrum wiederum zwei Signale, ein Triplet bei 1502.4 ppm und ein Singulett bei 1285.5 ppm. Das  $^{19}\text{F}$ -Singulett erscheint bei  $-91.38$  ppm. Von der roten Verbindung können aus Pentan Einkristalle gewonnen werden, deren Strukturanalyse<sup>[23]</sup> die Molekülstruktur des gemischvalenten Fluorids  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_2\text{--TeC}_6\text{H}_3\text{Trip}_2$  beweist (Abbildung 2). Dieser Befund entspricht den Ergebnissen für  $\text{BbtTeF}_2\text{--TeBbt}$ .<sup>[13]</sup> Sterisch geschützte Tellurenylfluoride sind in der dimerisierten Molekülform  $\text{RTeF}_2\text{--TeR}$  stabil. Den Strukturtyp  $\text{RTeX}_2\text{--TeR}$  haben wir erstmals für Chloride und Bromide beschrieben,<sup>[11]</sup> er wurde inzwischen aber auch von anderen Autoren, speziell auch für Iodide gefunden.<sup>[30]</sup> Das Trifluorid  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_3$  haben wir aus dem Ditellurid und 3 Äquivalenten  $\text{XeF}_2$  hergestellt und strukturell charakterisiert.<sup>[20]</sup>

Zur Beantwortung der Frage, ob Edukte mit einem Te-Atom monomere  $\text{ArTeF}$  geben können, sollten  $\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeSnMe}_3$  oder  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeSnMe}_3$  fluoriert werden. Synthesevereuche für diese Verbindungen liefern stets Produktgemische mit großen Anteilen des jeweiligen Ditellurids (Struktur  $\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeSnMe}_3$ <sup>[20]</sup>). Es gelang aber die Synthese von reinem  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeSiMe}_2\text{tBu}$  (Struktur<sup>[20]</sup>), das, im Unterschied zur entsprechenden Se-Verbindung, bei  $-30^\circ\text{C}$  in  $\text{CFCl}_3$  innerhalb von 3 h mit  $\text{XeF}_2$  reagiert. In der weinroten Reaktionslösung findet man NMR-spektroskopisch kein monomeres  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}$ . Hauptprodukte sind  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_2\text{--TeC}_6\text{H}_3\text{Trip}_2$  und  $\text{tBuMe}_2\text{SiF}$  neben geringen Mengen an  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_3$  ( $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum zu diesem Versuch<sup>[20]</sup>). Dieser interessante Befund zeigt erstmals direkt die Tendenz zur Dimerisierung von  $\text{RTeF}$  zu  $\text{RTeF}_2\text{--TeR}$ , wenn keine Donorgruppe die monomere Form stabilisiert.<sup>[12]</sup>

Die Struktur des Difluorids zeigt eine Fehlordnung im  $\text{TeF}_2\text{-Te}$ -Teil des Moleküls. Die Te-F-Bindungen sind annä-

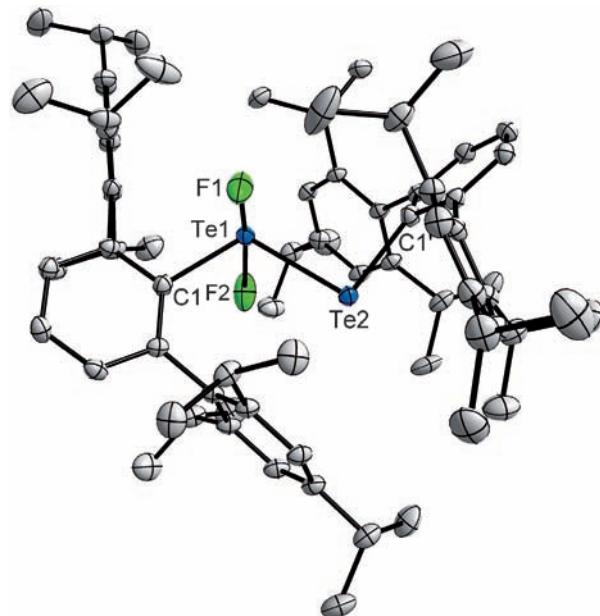


Abbildung 2. Molekülstruktur von  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_2\text{--TeC}_6\text{H}_3\text{Trip}_2$  ohne H-Atome und ohne Lösungsmittelmoleküle mit Schwingungsellipsoiden einer 50-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit (DIAMOND<sup>[28]</sup>). Die  $\text{TeF}_2\text{-Te}$ -Gruppierung ist über zwei Positionen fehlgeordnet, es wird nur eine Orientierung gezeigt. Ausgewählte Bindungsparameter [pm, °]: Te1-C1 214.10(23), Te2-C11 216.27(21), Te1-Te2 272.81(33), Te1-F1 200.82(22), Te1-F2 196.18(23); Te2-Te1-C1 107.878(62), Te1-Te2-C11 95.072(60), F1-Te1-F2 167.861(74), C1-Te1-Te2-C11 -159.109(75).

hernd so lang wie die zum axialen Fluor im  $\text{TeF}_4\text{--2THF}$ <sup>[31]</sup> (196.6(2) und 194.1(2) pm) oder im  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_3$ <sup>[20]</sup> (198.57(11) und 192.82(11) pm). Der Te-Te-Abstand im Difluorid ist gegenüber dem im Ditellurid<sup>[20]</sup> (273.05(5) pm) fast unverändert, während der schon sehr große Diederwinkel C-Te-Te-C im Ditellurid<sup>[20]</sup> von  $146.969(12)^\circ$  auf  $159.109(75)^\circ$  im Difluorid ansteigt. Die Struktur ähnelt im TeF<sub>2</sub>-Te-Kern der  $\text{BbtTeF}_2\text{--TeBbt}$ .<sup>[13]</sup>

Mit DFT-Rechnungen haben wir die Reaktionsenergien der Dimerisierung  $2 \text{REF} \rightarrow \text{REF}_2\text{-ER}$  und der Disproportionierung  $3 \text{REF} \rightarrow \text{REF}_3 + \text{R}_2\text{E}_2$  der Selen- und Tellurfluoride ermittelt. Die Difluoride  $\text{REF}_2\text{-ER}$  wurden in der richtigen, diaxialen  $\text{EF}_2$ -Geometrie berechnet, vgl. Lit. [10, 12]. Alle Moleküle wurden geometrieoptimiert, die Frequenzrechnungen geben keine imaginären Frequenzen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2. Für die Se- und Te-Verbindungen mit dem Me- und Ph-Rest wird eine thermodynamische Tendenz

Tabelle 2: Auf Theoriehöhe B3PW91/6-311+G(d,p) (Se- und Te-Basisatz: SDB-aug-cc-pVTZ) berechnete, nullpunktsenergiokorrigierte Reaktionsenergien (pro Chalkogenatom) der Dimerisierung,  $\Delta E_1$ ,  $2 \text{REF} \rightarrow \text{REF}_2\text{-ER} + 2 \Delta E_1$  und der Disproportionierung,  $\Delta E_2$ ,  $3 \text{REF} \rightarrow \text{REF}_3 + \text{R}_2\text{E}_2 + 3 \Delta E_2$ , der  $\text{REF}$ , Werte in  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

R	E	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$	E	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$
Me	Se	-12.30	-11.74	Te	-17.03	-16.36
Ph	Se	-10.91	-10.89	Te	-15.97	-15.79
Tsi	Se	-0.28	-2.65	Te	-5.64	-7.33
2-Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Se	2.03	-1.23	Te	-1.95	-5.19

zur Dimerisierung und Disproportionierung berechnet, bei den Te-Verbindungen jeweils noch um ca. 5  $\text{kcal mol}^{-1}$  exothermer als bei den  $\text{RSeF}$  (siehe auch Lit. [11]). Mit dem sehr voluminösen  $\text{Ts}-\text{Rest}$  werden beide Prozesse um 8–12  $\text{kcal mol}^{-1}$  stark zurückgedrängt, bei  $\text{TsSeF}$  energetisch fast auf null, während für  $\text{TsTeF}$  beide Prozesse noch Triebkraft haben. Das steht im Einklang mit der experimentellen Beobachtbarkeit von  $\text{TsSeF}$ . Aber auch die Reaktion  $2\text{BbtTeF} \rightarrow \text{BbtTeF}_2 + \text{TeBbt}$  wird mit 8.49  $\text{kcal mol}^{-1}$  noch exotherm berechnet.<sup>[13]</sup> Andererseits drängt der sperrige  $\text{Bbt}-\text{Rest}$  die Dimerisierung von  $\text{BbtTeX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) so stark zurück, dass sie als Monomere existieren.<sup>[32]</sup> Der  $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -Rest senkt die Tendenz zur Dimerisierung und Disproportionierung noch weiter herab. Die Dimerisierung der Se-Verbindung wird sogar endotherm, die der Te-Verbindung mit  $-2\text{ kcal mol}^{-1}$  fast ohne Triebkraft. Dementsprechend konnten die monomeren  $\text{RSeF}$  und  $\text{RTeF}$  mit diesem Donorliganden auch experimentell nachgewiesen werden.<sup>[10,12]</sup>

### Experimentelles

Zu 0.5 mmol der Se- oder Te-Startverbindung in einem trockenen 12 mm PFA-Rohr<sup>[33]</sup> werden an einer Vakuumapparatur 5 mL wasserfreies  $\text{CFCl}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-196^\circ\text{C}$  aufkondensiert. Bei  $-40^\circ\text{C}$  ( $\text{Ts}_2\text{Se}_2$ ), sonst bei  $-30^\circ\text{C}$ , gibt man unter Argon  $\text{XeF}_2$  (0.5 mmol, 85 mg) zu und röhrt 3 h bei dieser Temperatur. Klare Reaktionslösungen werden bei weiterer Kühlung auf  $-40^\circ\text{C}$  im Vakuum auf ca. 1 mL eingeengt. Bei trüben Lösungen und besonders, wenn  $\text{Me}_3\text{SnF}$  entstanden ist, wird das Reaktionsgemisch in eine gekühlte Spritze gezogen, durch ein Spritzenfilter unter Argon in ein anderes, kaltes 12 mm PFA-Rohr filtriert und im Vakuum ebenfalls auf ca. 1 mL eingeengt. Anschließend kondensiert man eine Spur  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  für den NMR-Lock auf. Die so erhaltene Lösung wird bei  $-40^\circ\text{C}$  entweder mittels eines 1 mm Teflonschlauches mit Argondruck oder mit einer gekühlten Spritze in ein 4 mm PFA-Rohr überführt. Dieses wird dann abgeschmolzen, in einem 5 mm NMR-Rohr platziert und die Probe in einem bereits gekühlten NMR-Spektrometer vermessen.

Zur Synthese von  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeF}$ ,  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeF}_3$ ,  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_2 - \text{TeC}_6\text{H}_3\text{Trip}_2$  und  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_3$  bei gleicher Ansatzgröße wird ebenso verfahren, die klaren Reaktionslösungen am Ende aber zur Trockne eingeengt. Für  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeF}_3$  aus  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeSnMe}_3$  werden 1 mmol  $\text{XeF}_2$  und für  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_3$  aus  $(\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Te}_2$  1.5 mmol  $\text{XeF}_2$  benötigt. Die gemessenen NMR-Daten der Fluorverbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der Schmelzpunkt für  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_2 - \text{TeC}_6\text{H}_3\text{Trip}_2$  beträgt 235–236°C (Zersetzung unter Blaufärbung), das IR-Spektrum zeigt Banden bei 471  $\text{cm}^{-1}$  (Te–F) und 205  $\text{cm}^{-1}$  (Te–Te).

Einkristalle von  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeF}$  wurden durch langsames Abkühlen einer  $\text{CFCl}_3$ -Lösung von  $-40$  auf  $-80^\circ\text{C}$  erhalten. So gewonnene Kristalle enthalten fehlgeordnete  $\text{CFCl}_3$ -Moleküle. Für eine Kristallstrukturanalyse besser geeignete, solvensfreie Kristalle wurden nach vollständiger Entfernung von  $\text{CFCl}_3$  im Vakuum und Kristallisation aus einer Etherlösung durch langsames Abkühlen von  $-40$  bis  $-80^\circ\text{C}$  gewonnen. Einkristalle von  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_2 - \text{TeC}_6\text{H}_3\text{Trip}_2$  ließen sich durch langsames Abkühlen einer Lösung in Pentan von Raumtemperatur auf  $-80^\circ\text{C}$  erhalten.

Eingegangen am 21. September 2011  
Online veröffentlicht am 30. November 2011

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Fluor · Röntgenbeugung · Selen · Tellur

- [1] a) A. Haas, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *454*, 17–23; b) H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *481*, 117–125.
- [2] a) A. Haas, *J. Fluorine Chem.* **1986**, *32*, 415–439; b) A. Haas, K. Tebbe, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 897–902.
- [3] C. Saluzzo, A.-M. La Spina, D. Picq, G. Alvernhe, D. Anker, D. Wolf, G. Haufe, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, *131*, 831–843.
- [4] K. Uneyama, M. Kanai, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3583–3586.
- [5] a) H. Poleschner, M. Heydenreich, K. Spindler, G. Haufe, *Synthesis* **1994**, 1043–1049; b) H. Poleschner, M. Heydenreich, U. Schilde, *Liebigs Ann.* **1996**, 1187–1193.
- [6] H. Poleschner, M. Heydenreich, U. Schilde, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1307–1313.
- [7] H. Poleschner, K. Seppelt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 2668–2672.
- [8] H. Poleschner, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6561–6564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6461–6464.
- [9] A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4357–4416.
- [10] H. Poleschner, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6565–6574.
- [11] J. Beckmann, M. Hesse, H. Poleschner, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8425–8428; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8277–8280.
- [12] A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1618–1626.
- [13] K. Sugamata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 2301–2303.
- [14] a) B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958–964; b) R. C. Smith, T. Ren, J. D. Protasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2779–2783; c) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, A. L. Rheingold, C. Ceccarelli, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 796–813.
- [15] a) M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *263*, 201–207; b) K. Shimada, K. Goto, T. Kawashima, N. Takagi, Y.-K. Choe, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13238–13239; c) K. Shimada, K. Goto, T. Kawashima, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 654–655; d) K. Goto, K. Shimada, T. Kawashima, *Phosphorus Sulfur Silicon* **2005**, *180*, 945–949.
- [16] a) I. Wagner, W.-W. du Mont, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2325–2327; b) W.-W. du Mont, I. Wagner, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2109–2110.
- [17] a) C.-J. F. Du, H. Hart, K.-K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162–3165; b) A. Saednya, H. Hart, *Synthesis* **1996**, 1455–1458.
- [18] T. M. Klapötke, B. Krumm, K. Polborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1287–1290.
- [19] C. Wismach, W.-W. du Mont, P. G. Jones, L. Ernst, U. Papke, G. Muges, W. Keim, M. Wanner, K. D. Becker, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4061–4064; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3970–3974.
- [20] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [21] M. R. Detty, M. D. Seidler, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1283–1292.
- [22] B. Ray, T. G. Neyroud, M. Kapon, Y. Eichen, M. S. Eisen, *Organometallics* **2001**, *20*, 3044–3055.
- [23] a) Kristalldaten für  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeF}$  ( $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{FSe}$ ):  $M_r = 579.72$ ,  $a = 805.8(3)$ ,  $b = 2540.6(8)$ ,  $c = 1591.7(5)$  pm,  $V = 3.258(2)$   $\text{nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $Pnma$ , 3286 unabhängige Reflexe, 190 Parameter,  $R_1 = 0.0491$ ,  $wR_2 = 0.1422$ ; b) Kristalldaten für  $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_2 - \text{TeC}_6\text{H}_3\text{Trip}_2 \cdot 2\text{Pentan}$  ( $\text{C}_{82}\text{H}_{122}\text{F}_2\text{Te}_2$ ):  $M_r = 1401.00$ ,  $a = 1526(2)$ ,  $b = 1240(2)$ ,  $c = 2031(2)$  pm,  $\beta = 91.27(6)^\circ$ ,  $V = 3.843(8)$   $\text{nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $P2/n$ , 11513 unabhängige Reflexe, 420 Parameter,  $R_1 = 0.0615$ ,  $wR_2 = 0.1498$ . CCDC 828793 ( $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeF}$ ) und 828799 ( $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_2 - \text{TeC}_6\text{H}_3\text{Trip}_2 \cdot 2\text{Pentan}$ ) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [24] I. C. Bowater, R. D. Brown, F. R. Burden, *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, *28*, 454–460.

- [25] K. O. Christe, D. A. Dixon, R. Haiges, M. Hopfinger, V. E. Jackson, T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 791–799.
- [26] T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4712–4722.
- [27] S. Sato, H. Arakawa, E. Horn, N. Furukawa, *Chem. Lett.* **1998**, 213–214.
- [28] DIAMOND Version 3.1d—K. Brandenburg, Crystal Impact GbR **2006**.
- [29] T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, J. C. Galves-Ruiz, K. Polborn, I. Schwab, M. Suter, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5254–5265.
- [30] a) E. Faoro, G. M. de Oliveira, E. Schulz Lang, C. B. Pereira, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 807–812; b) G. M. De Oliveira, E. Faoro, E. Schulz Lang, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4607–4609.
- [31] D. Lentz, M. Szwak, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5207–5211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5079–5082.
- [32] T. Sasamori, K. Sugamata, N. Tokitoh, *Heteroat. Chem.* **2011**, *22*, 405–411.
- [33] PFA: Perfluorethylen-Perfluorvinylether-Copolymer, Fa. IFK-ISOFLUOR Kunststoffverarbeitungs GmbH Neuss, Deutschland.