

Trip₂C₆H₃SeF: Das erste isolierte Selenenylfluorid**

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

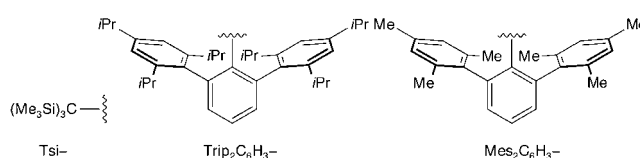
In memoriam Reiner Radeglia

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 SeF₂ und FSeSeF, die nur in Tieftemperaturmatrix nachgewiesen wurden,^[1] als äußerst instabil erwiesen, und auf die Existenz von CF₃SeF konnte nur indirekt geschlossen werden.^[2] Reagentien des Typs *N*-Phenylselenophthalimid/Et₃N·3 HF,^[3] Ph₂Se₂/XeF₂,^[4,5] PhSeEMe₃/XeF₂ (E = Si, Ge, Sn, Pb)^[5a,6] und PhSeOTf/Et₃N·3 HF^[7] fungieren als PhSeF-Äquivalente und können zur PhSeF-Addition an Olefine und Acetylene, hier über Selenireniumionen,^[8] genutzt werden. Wir haben Arylselenomonofluoride, ArSeF, sowohl durch sterischen Schutz (Ar = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl = Supermesityl, Mes*) als auch durch intramolekulare Koordination mit Aminogruppen^[9] (Ar = 2-Me₂NCH₂C₆H₄) stabilisiert und deren Existenz erstmals NMR-spektroskopisch nachgewiesen.^[10] Die Experimente, gestützt durch quantenchemische Rechnungen, zeigen, dass nicht-stabilisierte RSeF, wahrscheinlich über RSeF₂–SeR, in einer reversiblen Gleichgewichtsreaktion zu den Diseleniden R₂Se₂ und Organoselentrifluoriden RSeF₃ disproportionieren.^[10,11]

Tellurenylfluoride, ArTeF, wurden als monomeres 2-Me₂NCH₂C₆H₄TeF NMR-spektroskopisch in Lösung beobachtet,^[12] während kürzlich eine Arbeit über das Dimer BbtTeF₂–TeBbt mit der sperrigen 2,6-Bis[bis(trimethyl-

silyl)methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]phenyl-Gruppe (Bbt) erschienen ist.^[13]

Ziel unserer bereits 2005 begonnenen Untersuchung war es, durch noch größere sterische Schutzgruppen als Mes*, RSeF und eventuell auch RTeF in reiner, kristalliner Form zu isolieren. Wir haben daher mit folgenden Resten gearbeitet: Tris(trimethylsilyl)methyl (Trisyl, Tsi), 2,6-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl (Trip₂C₆H₃) und 2,6-Bis(mesityl)phenyl (Mes₂C₆H₃).



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

Zur Herstellung der REF (E = Se, Te) sollten neben den Dichalkogeniden, R₂E₂, auch die Trimethylsilyl- und Trimethylzinnchalkogenide, RESiMe₃ und RESnMe₃, mit XeF₂ fluoriert werden.^[4–6,10] Generell wurden die Reaktionsbedingungen durch Tieftemperatur-NMR-Experimente optimiert.

Tsi₂Se₂^[16] reagiert mit XeF₂ bei –40 °C in CFCl₃ oder CH₂Cl₂ zu TsiSeF. Die Kristallisation des TsiSeF gelang jedoch nicht (Schema 2, NMR-Daten Tabelle 1). TsiSeF zeigt die erwartete sehr hohe ¹⁹F-Abschirmung, δ_F = –371.0 ppm, verbunden mit einer extrem starken Entschirmung der ⁷⁷Se-Kerne, δ_{Se} = 2028.1 ppm, ¹J_{Se,F} = 791.9 Hz, vgl. Lit. [10].

Versuche, das bisher in reiner Form unbekannte Diselenid (Trip₂C₆H₃)₂Se₂ ausgehend von Trip₂C₆H₃I^[14a,17] herzustellen, liefern stets nur Gemische aus dem Di- und Triselenid (vgl. hierzu Lit. [18]). Reines (Trip₂C₆H₃)₂Se₂, hergestellt durch Nitrosierung des Selenols Trip₂C₆H₃SeH mit Isoamyl-nitrit^[15a,c,d,19] (Schema 1, Struktur^[20]), reagiert mit XeF₂ in CH₂Cl₂ bzw. CFCl₃ bis zu 4 h bei –30 °C zu dem nur in Spuren nachweisbaren Selenenylfluorid Trip₂C₆H₃SeF (δ_F = –343.6 ppm). Neben nicht umgesetztem Diselenid entsteht vor allem das Trifluorid Trip₂C₆H₃SeF₃ (Schema 2).

Auch die Synthese des mit XeF₂ vermutlich leichter fluorierbaren^[5a,6,10] Trip₂C₆H₃SeSiMe₃ aus Trip₂C₆H₃SeLi und Me₃SiCl bzw. Me₃SiOTf gelingt nicht, es entsteht überwiegend Trip₂C₆H₃SeH (δ_{Se} = 107.8 ppm, ¹J_{Se,H} = 63.1 Hz, siehe Lit. [15a]). Durch Reaktion von Trip₂C₆H₃SeLi mit *t*Bu-Me₂SiOTf lässt sich aber das Silan Trip₂C₆H₃SeSiMe₂*t*Bu herstellen (vgl. Lit. [21], Schema 1, Struktur^[20]). 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)

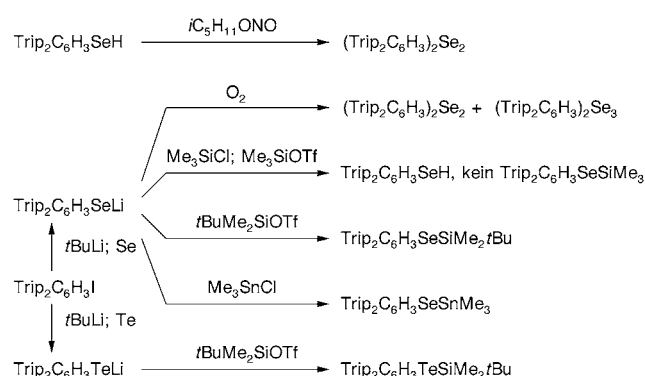
C. Rohner
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Justus-Liebig-Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)

[**] 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 Trip₂C₆H₃SeF, M.M.
Synthese und Kristallisation von Trip₂C₆H₃TeF₂–TeC₆H₃Tri₂, J.-y.N.
Fluorierung von (Mes₂C₆H₃)₂Te₂. Trip₂C₆H₃ = 2,6-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl.

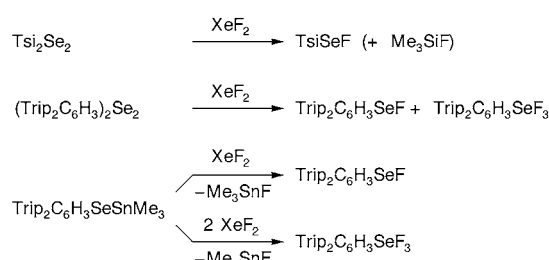
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201106708> zu finden.

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

	Solvens	T	$\delta(^{77}\text{Se})$ ($^1J_{\text{Se,F}}$) $\delta(^{125}\text{Te})$ ($^1J_{\text{Te,F}}$)	$\delta(^{19}\text{F})$ ($^2J_{\text{F,F}}$) [$^1J_{\text{Se,F}}$] [$^1J_{\text{Te,F}}$]
TsSeF	CFCl_3	−80	2028.1 (d, 791.9)	−371.0 [785.8]
$\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeF}$	CFCl_3	−40	1784.0 (d, 755.0)	−343.6 [754.0]
$\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeF}_3$	CD_2Cl_2	RT	1182.6 (d, t) (794.7, F_e ; 110.4, F_a)	F_e : −73.69 (t, 1F) (83.8) [794.2] F_a : −0.37 (d, 2F) (83.8) [110.9]
$\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_2$ – $\text{TeC}_6\text{H}_3\text{Mes}_2$	CH_2Cl_2	−80	1516.6 (t, 1162.0) 1164.9 (s)	−95.9
$\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_3$	CH_2Cl_2	−40	1640.2 (d, t) (2286.5, F_e ; 261.8, F_a)	F_e : −127.0 [2276.6] F_a : −62.8
$\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_2$ – $\text{TeC}_6\text{H}_3\text{Trip}_2$	CD_2Cl_2	RT	1502.4 (t, 909.2, TeF_2 -Te) 1285.5 (s, TeF_2 -Te)	−91.38 (s) [909.6]
$\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_3$	CD_2Cl_2	−20	1636.8 (d, t) (2273.6, F_e ; 352.2, F_a)	F_e : −125.8 (t, 1F) (27.5) [2273.9] F_a : −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_3 innerhalb von 3 h bei $−30^\circ\text{C}$, jedoch nicht mit XeF_2 , obwohl $\text{PhSeSiMe}_2t\text{Bu}$ durch XeF_2 leicht in $[\text{PhSeF}]$ und $t\text{BuMe}_2\text{SiF}$ gespalten wird.^[5a] Führt man die Fluorierung in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 3 h bei $−30^\circ\text{C}$ durch, entstehen als Hauptprodukte nur $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeF}_3$ und $t\text{BuMe}_2\text{SiF}$ ($\delta_{\text{F}} = −171.1$ ppm, vgl. Lit. [22]). Das Zielprodukt $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeF}$ findet sich im ^{19}F -Spektrum nicht einmal in Spuren.

Schließlich haben wir das Zinnselenid $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeSnMe}_3$ durch Reaktion von $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeLi}$ mit Me_3SnCl synthetisiert, analog auch $\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeSnMe}_3$ (Schema 1, Strukturen^[20]). Letzteres liefert bei Reaktionen mit XeF_2 keine brauchbaren Ergebnisse. $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeSnMe}_3$ dagegen reagiert mit XeF_2 in CFCl_3 bei $−30^\circ\text{C}$ in 3 h vollständig und selektiv zum Selenenylfluorid $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeF}$ und zu unlöslichem Me_3SnF , ohne dass Trifluorid beobachtet wird. Das ^{19}F -Signal

erscheint bei $−343.6$ ppm, die ^{77}Se -Resonanz bei 1784.0 ppm mit einer $^1J_{\text{Se,F}}$ -Kopplung von 755.0 Hz. Nach Isolation von $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeF}$ können Einkristalle für eine Strukturanalyse aus Ether gewonnen werden. Abbildung 1 zeigt als Hauptergebnis der Arbeit die erste Molekülstruktur eines Selenenylfluorids.^[23]

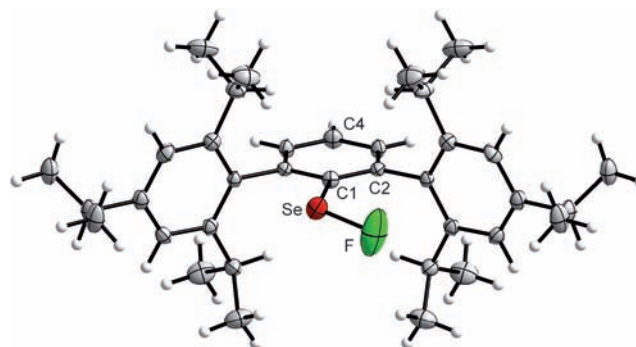


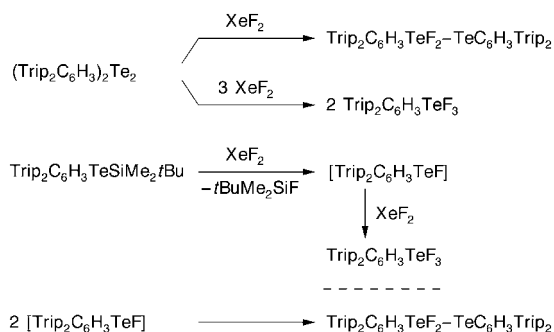
Abbildung 1. Molekülstruktur von $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeF}$ mit Schwingungsellipsoiden einer 50-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit (DIAMOND^[28]). Die SeF-Gruppe ist über zwei Positionen fehlgeordnet, es wird nur eine Orientierung gezeigt. Ausgewählte Bindungsparameter [pm, °]: Se–F 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 $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeF}_3$ durch Reaktion von $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeSnMe}_3$ mit zwei Äquivalenten XeF_2 hergestellt. Bei Kristallisationsversuchen mit dieser Verbindung in PFA-Rohren entstand durch partielle Hydrolyse $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeOF}$ (Struktur^[20]).

Die Se–F-Bindung in $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeF}$ ist vergleichsweise kurz (168.23(5) pm) und ähnelt der zum äquatorialen Fluor im SeF_4 ^[24] (168.2 pm, Gasphasenwert) und im SeOF_3^- -Ion^[25] (176.68 pm). Für Mes_2SeF_2 ^[26] mit 188.87 und 187.76 pm und Bis(2,2-biphenyl)selenodifluorid^[27] mit 185.3 pm wurden längere Se–F-Bindungen ermittelt. Auch der Bindungswinkel am Selen, $102.84(1)^\circ$, ähnelt dem zu den äquatorialen Fluor-Atomen im SeF_4 ^[24] (100.6°).

Fluorierungsversuche in der Tellurreihe haben wir mit $(\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Te}_2$ ^[11] begonnen, dessen Reaktion mit XeF_2 bei $−30^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 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}Te -Spektrum tritt ein Triplett 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 $(\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Te}_2$ ^[29] (Struktur^[20]) mit XeF_2 3 h bei -30°C in CFCl_3 oder CH_2Cl_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}Te -Spektrum wiederum zwei Signale, ein Triplett bei 1502.4 ppm und ein Singulett bei 1285.5 ppm. Das ^{19}F -Singulett erscheint bei -91.38 ppm. Von der roten Verbindung können aus Pentan Einkristalle gewonnen werden, deren Strukturanalyse^[23] die Molekülstruktur des gemischtvalenten 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 $\text{BbtTeF}_2\text{--TeBbt}$:^[13] 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,^[11] er wurde inzwischen aber auch von anderen Autoren, speziell auch für Iodide gefunden.^[30] Das Trifluorid $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_3$ haben wir aus dem Ditellurid und 3 Äquivalenten XeF_2 hergestellt und strukturell charakterisiert.^[20]

Zur Beantwortung der Frage, ob Edukte mit einem Te-Atom monomere 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. Synthesversuche für diese Verbindungen liefern stets Produktgemische mit großen Anteilen des jeweiligen Ditellurids (Struktur $\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeSnMe}_3$ ^[20]). Es gelang aber die Synthese von reinem $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeSiMe}_2\text{tBu}$ (Struktur^[20]), das, im Unterschied zur entsprechenden Se-Verbindung, bei -30°C in CFCl_3 innerhalb von 3 h mit 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 tBuMe_2SiF neben geringen Mengen an $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_3$ (^{125}Te -NMR-Spektrum zu diesem Versuch^[20]). Dieser interessante Befund zeigt erstmals direkt die Tendenz zur Dimerisierung von RTeF zu $\text{RTeF}_2\text{--TeR}$, wenn keine Donorgruppe die monomere Form stabilisiert.^[12]

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

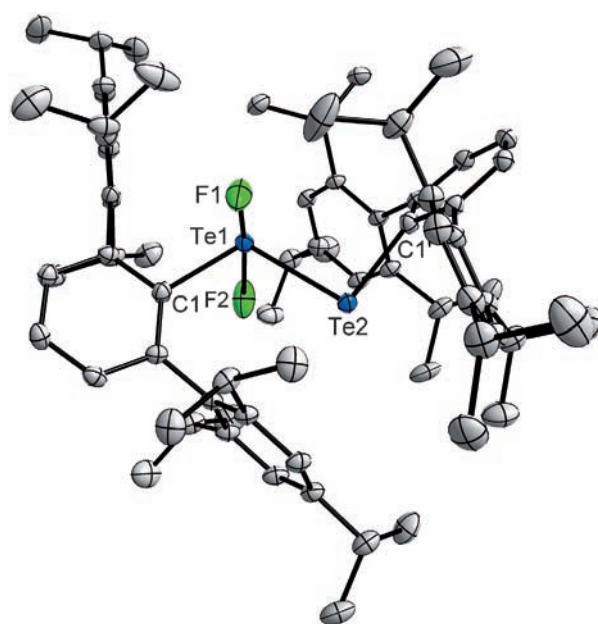


Abbildung 2. Molekülstruktur von $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_2\text{--TeC}_6\text{H}_3\text{Trip}_2$ ohne H-Atome und ohne Lösungsmittelmoleküle mit Schwingungsellipsoiden einer 50-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit (DIAMOND^[28]). Die $\text{TeF}_2\text{--Te}$ -Gruppierung ist über 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 $\text{TeF}_4\cdot 2\text{THF}$ ^[31] (196.6(2) und 194.1(2) pm) oder im $\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeF}_3$ ^[20] (198.57(11) und 192.82(11) pm). Der Te--Te -Abstand im Difluorid ist gegenüber dem im Ditellurid^[20] (273.05(5) pm) fast unverändert, während der schon sehr große Diederwinkel C--Te--Te--C im Ditellurid^[20] von $146.969(12)^\circ$ auf $159.109(75)^\circ$ im Difluorid ansteigt. Die Struktur ähnelt im $\text{TeF}_2\text{--Te}$ -Kern der von $\text{BbtTeF}_2\text{--TeBbt}$.^[13]

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 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 Theorieniveau B3PW91/6-311 + G(d,p) (Se- und Te-Basissatz: SDB-aug-cc-pVTZ) berechnete, nullpunktsenergiekorrigierte Reaktionsenergien (pro Chalkogenatom) der Dimerisierung, ΔE_1 , $2\text{REF}\rightarrow\text{REF}_2\text{--ER}+2\Delta E_1$ und der Disproportionierung, ΔE_2 , $3\text{REF}\rightarrow\text{REF}_3+\text{R}_2\text{E}_2+3\Delta E_2$, der REF, Werte in kcal mol^{-1} .

R	E	ΔE_1	ΔE_2	E	ΔE_1	ΔE_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 ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄	Se	2.03	-1.23	Te	-1.95	-5.19

zur Dimerisierung und Disproportionierung berechnet, bei den Te-Verbindungen jeweils noch um ca. 5 kcal mol⁻¹ exothermer als bei den RSeF (siehe auch Lit. [11]). Mit dem sehr voluminösen Tsi-Rest werden beide Prozesse um 8–12 kcal mol⁻¹ stark zurückgedrängt, bei TsiSeF energetisch fast auf null, während für TsiTeF beide Prozesse noch Triebkraft haben. Das steht im Einklang mit der experimentellen Beobachtbarkeit von TsiSeF. Aber auch die Reaktion 2 BbtTeF₂ → BbtTeF₂-TeBtb wird mit 8.49 kcal mol⁻¹ noch exotherm berechnet.^[13] Andererseits drängt der sperrige Bbt-Rest die Dimerisierung von BbtTeX (X = Cl, Br, I) so stark zurück, dass sie als Monomere existieren.^[32] Der 2-Me₂NCH₂C₆H₄-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 kcal mol⁻¹ fast ohne Triebkraft. Dementsprechend konnten die monomeren RSeF und RTeF mit diesem Donorliganden auch experimentell nachgewiesen werden.^[10,12]

Experimentelles

Zu 0.5 mmol der Se- oder Te-Startverbindung in einem trockenen 12 mm PFA-Rohr^[33] werden an einer Vakuumapparatur 5 mL wasserfreies CFCl₃ oder CH₂Cl₂ bei -196 °C aufkondensiert. Bei -40 °C (Tsi₂Se₂), sonst bei -30 °C, gibt man unter Argon XeF₂ (0.5 mmol, 85 mg) zu und rührt 3 h bei dieser Temperatur. Klare Reaktionslösungen werden bei weiterer Kühlung auf -40 °C im Vakuum auf ca. 1 mL eingeeengt. Bei trüben Lösungen und besonders, wenn Me₃SnF 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 eingeeengt. Anschließend kondensiert man eine Spur CD₂Cl₂ für den NMR-Lock auf. Die so erhaltene Lösung wird bei -40 °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 Trip₂C₆H₃SeF, Trip₂C₆H₃SeF₃, Trip₂C₆H₃TeF₂-TeC₆H₃Trip₂ und Trip₂C₆H₃TeF₃ bei gleicher Ansatzgröße wird ebenso verfahren, die klaren Reaktionslösungen am Ende aber zur Trockne eingeeengt. Für Trip₂C₆H₃SeF₃ aus Trip₂C₆H₃SeSnMe₃ werden 1 mmol XeF₂ und für Trip₂C₆H₃TeF₃ aus (Trip₂C₆H₃)₂Te₂ 1.5 mmol XeF₂ benötigt. Die gemessenen NMR-Daten der Fluorverbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der Schmelzpunkt für Trip₂C₆H₃TeF₂-TeC₆H₃Trip₂ beträgt 235–236 °C (Zersetzung unter Blaufärbung), das IR-Spektrum zeigt Banden bei 471 cm⁻¹ (Te–F) und 205 cm⁻¹ (Te–Te).

Einkristalle von Trip₂C₆H₃SeF wurden durch langsames Abkühlen einer CFCl₃-Lösung von -40 auf -80 °C erhalten. So gewonnene Kristalle enthalten fehlgeordnete CFCl₃-Moleküle. Für eine Kristallstrukturanalyse besser geeignete, solvensfreie Kristalle wurden nach vollständiger Entfernung von CFCl₃ im Vakuum und Kristallisation aus einer Etherlösung durch langsames Abkühlen von -40 bis -80 °C gewonnen. Einkristalle von Trip₂C₆H₃TeF₂-TeC₆H₃Trip₂ ließen sich durch langsames Abkühlen einer Lösung in Pentan von Raumtemperatur auf -80 °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 Trip₂C₆H₃SeF (C₃₆H₄₉FSe): *M*_r = 579.72, *a* = 805.8(3), *b* = 2540.6(8), *c* = 1591.7(5) pm, *V* = 3.258(2) nm³, *Z* = 4, *Pnma*, 3286 unabhängige Reflexe, 190 Parameter, *R*₁ = 0.0491, *wR*₂ = 0.1422; b) Kristalldaten für Trip₂C₆H₃TeF₂-TeC₆H₃Trip₂·2Pentan (C₈₂H₁₂₂F₂Te₂): *M*_r = 1401.00, *a* = 1526(2), *b* = 1240(2), *c* = 2031(2) pm, *β* = 91.27(6)°, *V* = 3.843(8) nm³, *Z* = 2, *P2₁n*, 11 513 unabhängige Reflexe, 420 Parameter, *R*₁ = 0.0615, *wR*₂ = 0.1498. CCDC 828793 (Trip₂C₆H₃SeF) und 828799 (Trip₂C₆H₃TeF₂-TeC₆H₃Trip₂·2Pentan) 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 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.