

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

105. Jahrg. Nr. 10

S. 3131 – 3504

Konrad Seppelt

Pentafluoro-orthoselensäure-disulfurylfluorid und Pentafluoro-orthoselensäure-trifluoracetat

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 7. Juni 1972)

■
Bei der Reaktion von Pentafluoro-orthoselensäure mit Schwefeltrioxid tritt als einzige Verbindung mit erhaltenen Pentafluoroselen-Gruppe $\text{F}_5\text{Se}-\overset{\wedge}{\text{O}}-\text{SO}_2-\overset{\wedge}{\text{O}}-\text{SO}_2\text{F}$ auf, deren ^{19}F -Kernresonanz eine Kopplung über sechs Bindungen hinweg anzeigt. Selenoxidtetrafluorid, SeOF_4 , wurde nicht gefunden. — Pentafluoro-orthoselensäure-trifluoracetat entsteht bei der Reaktion von Quecksilber-bis(pentafluoro-orthoselenat) mit Trifluoroacetylchlorid.

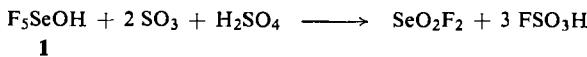
Pentafluoro-orthoselenic Acid Disulfurylfluoride and Pentafluoro-orthoselenic Acid Trifluoroacetate

From the reaction of pentafluoro-orthoselenic acid and sulfur trioxide only one compound could be prepared having a pentafluoroselenium group: $\text{F}_5\text{Se}-\overset{\wedge}{\text{O}}-\text{SO}_2-\overset{\wedge}{\text{O}}-\text{SO}_2\text{F}$. In fluorine magnetic resonance of this compound a coupling over a range of six bonds can be observed. Selenium oxide tetrafluoride could not be prepared. The reaction of mercury bis(pentafluoro-orthoselenate) with trifluoroacetylchloride yields pentafluoro-orthoselenic acid trifluoroacetate.

■
Die sechsfache, oktaedrische Koordination am Selen in der Pentafluoro-orthoselensäure¹⁾ (1) ist ungewöhnlich hoch und sollte gezielt verminder werden können. Als geeignetes Mittel wurde Schwefeltrioxid versucht, gelang doch hiermit die Reduktion der sechsfachen Koordination am siebenwertigen Jod²⁾.



Die Reaktion von 1 mit Schwefeltrioxid, gelöst in Schwersäure, endet aber erst beim Selenylfluorid.



¹⁾ K. Seppelt, Angew. Chem. **84**, 212 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. **11**, 630 (1972).

²⁾ A. Engelbrecht, P. Peterfy und E. Schandara, Z. anorg. allg. Chem. **384**, 202 (1971).

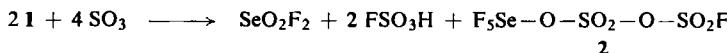
Es konnte festgestellt werden, daß 1 auf Schwefelsäure fluorierend wirkt unter Bildung von Fluorsulfonsäure.



Daraufhin wurde eine Lösung von Schwefeltrioxid in Fluorsulfonsäure hergestellt.

Bis hinauf zu Konzentrationen von 50 (Gewichts-%) Schwefeltrioxid sind diese Lösungen stabil. Bei höherer Konzentration tritt Polymerisation des Schwefeltrioxids auf.

Mit dieser Lösung reagiert 1 in anderer Weise:



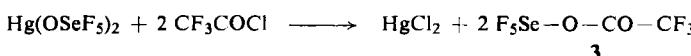
Als neue Verbindung wird Pentafluoro-orthoselensäure-disulfurylfluorid (2) gefunden. Das gleichzeitig gebildete Selenylfluorid wird wahrscheinlich bei der Fluorierung der zuerst entstehenden Disulfonsäure von 2 entwickelt. Trotz vieler Versuche unter varierten Bedingungen wurde niemals die Bildung von Selenoxid-tetrafluorid beobachtet, obwohl seine intermediäre Existenz nicht ausgeschlossen werden kann.

Unerklärlich bleibt, warum sich ausschließlich das Disulfurylderivat 2 bildet, weder Monosulfuryl- noch Trisulfurylverbindung wurden beobachtet. Die Bildung des ersteren wäre eine zu erwartende Analogie zur Reaktion der homologen Pentafluoro-orthotellursäure, die mit Schwefeltrioxid $\text{F}_5\text{Te}-\text{OSO}_3\text{H}$, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fluorsulfonsäure auch $\text{F}_5\text{Te}-\text{OSO}_2\text{F}$ bildet³⁾.

2 ist eine wasserklare, stabile Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 114.8°. Sie ist sehr hydrolyseempfindlich. Ihr Geruch ist unangenehm sauer, während die Ausgangsverbindung 1 einen auffällig angenehmen, rhabarbersauren Geruch hat. IR- und Raman-Spektren von 2 zeigen die erwarteten Gruppenschwingungen, insbesondere die IR-Absorption bei 549/cm weist die Verbindung als eine Disulfurylverbindung aus; vgl. 1. c.⁴⁾.

Im Massenspektrum wird als höchster Peak nur $\text{F}_5\text{Se}-\text{O}-\text{SO}_2\text{F}^+$ gefunden.

Ein weiteres gemischtes Anhydrid der Pentafluoro-orthoselensäure konnte durch Reaktion des Quecksilbersalzes⁵⁾ mit Trifluoracetylechlorid gewonnen werden.



Die Reaktion läuft nur dann in befriedigender Ausbeute ab, wenn in einem Schüttelautoklaven bei etwa 60° lösungsmittelfrei gearbeitet wird.

Pentafluoro-orthoselensäure-trifluoracetat (3) ist eine sehr flüchtige Substanz, Sdp. 35.8°. Sie kann wie 2 an charakteristischen Gruppenfrequenzen im IR- und Raman-Spektrum identifiziert werden, auch durch ihr Massenspektrum.

Interessant sind die ^{19}F -Kernresonanzspektren dieser beiden Säureanhydride (s. Abbild. 1 und 2, und Tab.). Man beobachtet typische AB₄-Spektren höherer Ordnung und eine einzelne Linie. Zentrum des A-Teils der Spektren ist die Linie S (= Singulett), umgeben von einem Triplet (T) und einem Quintett (Qt). Der B₄-Teil

³⁾ A. Engelbrecht und F. Sladky, Mh. Chem. **96**, 159 (1965).

⁴⁾ A. Simon und R. Lehmann, Z. anorg. allg. Chem. **311**, 224 (1961).

⁵⁾ K. Seppelt, Chem. Ber. **105**, 2431 (1972).

⁶⁾ R. K. Harris und K. J. Packer, J. chem. Soc. [London] **1961**, 4736.

besteht aus den beiden starken Multipletts, von denen jedes aus einem Quartett (Q) und einem Dublett (D) gebildet wird. Sein Zentrum liegt exakt in der Mitte zwischen beiden jeweils rechten Dublettlinien eines jeden der beiden Multipletts. Die Kopplungskonstante J_{AB} wurde nach l. c.⁶⁾ errechnet.

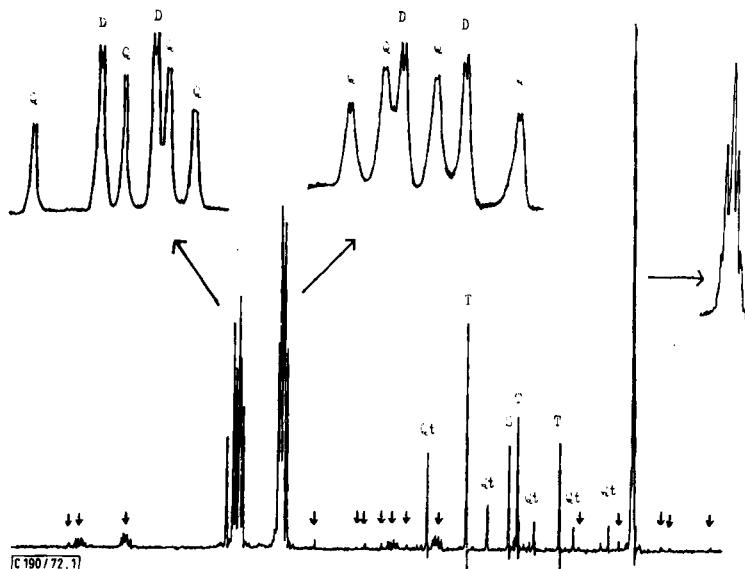


Abbildung 1. ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{F}_5\text{Se}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2\text{F}$

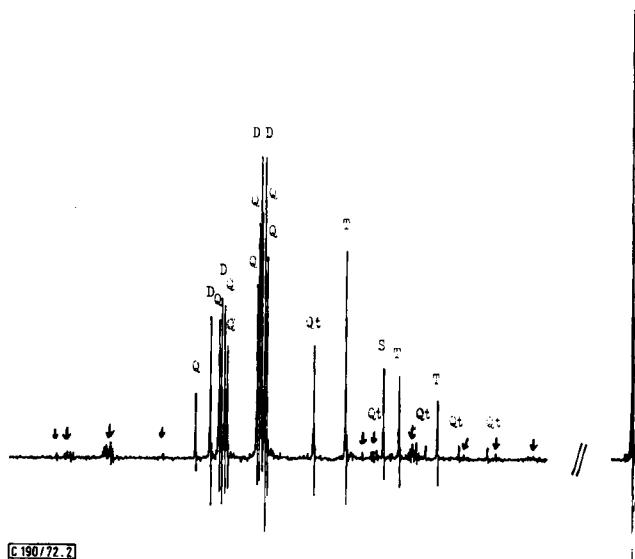


Abbildung 2. ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{F}_5\text{Se}-\text{O}-\text{CO}-\text{CF}_3$

Jede dieser insgesamt 21 Linien hat zwei ^{77}Se -Satelliten (\downarrow), einige allerdings erst bei größerer Verstärkung und deshalb in den Abbildungen nicht sichtbar. Die Größe der ^{19}F - ^{77}Se -Kopplungskonstanten beweist die direkte Bindung der fünf Fluoratome an das Selen, sofern es dieses Beweises noch bedarf.

Tab. ^{19}F -NMR-Spektren von $\text{F}_5\text{Se}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2\text{F}$ und $\text{F}_5\text{Se}-\text{O}-\text{CO}-\text{CF}_3$
(56.4 MHz, CFCl_3 als äußerer Standard)

| | $\text{F}_5\text{Se}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2\text{F}$ | $\text{F}_5\text{Se}-\text{O}-\text{CO}-\text{CF}_3$ |
|-----------------------------------|---|--|
| δ_A (ppm) | -57.1 | -61.2 |
| δ_B (ppm) | ~78.1 | ~73.5 |
| J_{AB} (Hz) | 216 | 217 |
| $R = \frac{J_{AB}}{\delta_{AB}}$ | 0.18 | 0.32 |
| J_A - ^{77}Se (Hz) | 1430 | 1425 |
| J_B - ^{77}Se (Hz) | 1460 | 1432 |
| δ_{XF} (ppm) ^{a)} | -47.0 | +76.0 |
| J_{A-XF} (Hz) | -b) | -b) |
| J_{B-XF} (Hz) | 1.1 | -b) |

a) X = S bzw. C.

b) Nicht beobachtet, d.h. < 0.5 Hz.

Die einzelne Linie ist dem (Schwefel-)Fluoratom bzw. der Trifluormethylgruppe zuzuordnen. Bei höchster Auflösung des Geräts konnte diese Linie bei Verbindung 2 in ein symmetrisches Quintett aufgelöst werden, was eine Kopplung mit den äquatorialen (Selen-)Fluoratomen nahelegt, an denen dann auch die entsprechende Dublettaufspaltung gefunden wurde. Hier fällt sofort ins Auge, daß die Dublettlinien eine bessere Auflösung als die Quartettlinien ergeben, wodurch diese auch äußerlich unterscheidbar sind. Eine Kopplung des (Schwefel-)Fluoratoms zum axialen (Selen-)Fluoratoms ist nicht nachweisbar.

Die beschriebene Kopplung findet zwischen Fluoratomen statt, die durch sechs Bindungen voneinander getrennt sind. Zur Erklärung dieser „long range“-Kopplung können drei Möglichkeiten dienen:

1) Es liegt eine Kopplung im normalen Sinn entlang der sechs Bindungen vor. Dagegen spricht, abgesehen von der Anzahl der Bindungen, daß Kopplungen über Sauerstoff- und Schwefelatome schwer zu beobachten sind. Einschränkend muß jedoch gesagt werden, daß hier alle Atome der Kette von stark elektronegativen Liganden umgeben sind, so daß der dämpfende Einfluß von Schwefel und Sauerstoff auf die Kopplung gemildert werden könnte.

2) Es liegt eine „through space“-Kopplung vor. Bei Fluor-Fluor-Kopplungen wird oft⁷⁾ vermutet, daß einfache räumliche Nähe im Molekül eine Kopplung oder die Vergrößerung einer solchen hervorrufen kann. Dieses wurde andererseits wieder bestritten, da die Kopplungskonstante mit innermolekularen Abständen nicht in dieser einfachen Weise korreliert werden kann⁸⁾. Die entsprechenden Fluoratome

7) S. Ng und C. H. Nederholm, J. chem. Physics **40**, 2090 (1964).

8) J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution NMR Spectroscopy, Vol. 2, S. 878, Pergamon Press, London 1966.

im vorliegenden Molekül können sich zwar sehr nahe kommen, wie aus einem Kalottenmodell zu ersehen ist, haben aber wegen ihrer Elektronegativität eher Anlaß, einander auszuweichen.

3) Es liegt eine schwache komplexe Bindung vor, begünstigt durch eine Sechsringstruktur. Diese könnte entweder von den äquatorialen Fluoratomen am Selen zum endständigen Schwefel führen oder vom (Schwefel-)Fluoratom zum Selen. Diese Bindung würde den Fluor-Fluor-Abstand auf zwei Bindungen verkürzen. Allerdings geben physikalische Daten (IR- und Raman-Spektren, Siedepunkt) keinen Anlaß anzunehmen, daß diese Bindung von bedeutsamer Stärke ist. Eine weitere Bindung am Schwefel oder Selen könnte nur unter Beteiligung ihrer freien d-Orbitale erfolgen; Beispiele dafür gibt es nicht in der Schwefel- und Selenchemie, allerdings beim Tellur, welches Komplexe wie TeF_8^{2-} bildet⁹⁾.

Wegen mangelnden Vergleichsmaterials ist es nicht sofort möglich, hier die richtige Erklärung zu finden. Die analogen Verbindungen in der Schwefel- und Tellurreihe fehlen, hier existieren nur $\text{F}_5\text{S}-\text{O}-\text{SO}_2\text{F}^6)$ und $\text{F}_5\text{Te}-\text{O}-\text{SO}_2\text{F}^{3,10}$, die eine Kopplung zwischen ($-\text{SO}_2-$)F-Atom und den äquatorialen Fluoratomen in der Größe 7.2 bzw. 3.0 Hz haben, während die Kopplung zum axialen Fluoratom 0.9 Hz beträgt bzw. in der Tellurverbindung nicht mehr beobachtet werden kann.

Einen gewissen Hinweis kann aber doch die Verbindung 3 geben. Hier wird keine Kopplung beobachtet, obwohl hier nur fünf Bindungen zu überbrücken sind.

Nimmt man an, daß das Gerüst dieser Verbindung eben ist, so ist die Struktur $\text{Se}-\text{O}\diagup\text{C}-\text{C}\diagdown\text{O}$ denkbar, die andere Möglichkeit, $\text{Se}-\text{O}\diagup\text{C}\diagdown\text{C}=\text{O}$ scheidet wegen des Platzbedarfs der SeF_5 - und der CF_3 -Gruppe aus, auch wenn man eine beträchtliche Winkelauflösung am Brückensauerstoffatom zuläßt. Die Trifluormethylgruppe wird also in beträchtlicher Entfernung von der Pentafluorselengruppe gehalten, eine Kopplung wird nicht beobachtet.

Herrn Dr. R. Geist danke ich für die Aufnahme der Massenspektren, den Farbenfabriken Bayer für die kostenlose Lieferung der Fluorsulfonsäure und Herrn Prof. Dr. W. Sundermeyer für sein Interesse an dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät C-60 HL der Fa. Japan Electron Optics Lab. Co. Ltd. gemessen.

Selenylfluorid wurde nach der in I. c.⁵⁾ beschriebenen Variante von I. c.¹¹⁾ hergestellt.

Pentafluoro-orthoselensäure (1): 40 g (2 Mol) wasserfreier Fluorwasserstoff werden in ca. 1000 g gekühlte Fluorsulfonsäure gegeben, dazu 150 g (1 Mol) Selenylfluorid einkondensiert. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und einige Std. röhren. Im Ölumpenvak. wird bei sehr

⁹⁾ E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1004 (1957).

¹⁰⁾ P. Bladon, D. H. Brown, K. D. Crosbie und D. W. A. Sharp, Spectrochim. Acta **22A**, 2221 (1970).

¹¹⁾ A. Engelbrecht und B. Stoll, Z. anorg. allg. Chem. **292**, 20 (1957).

schwacher Heizung der größte Teil der Reaktionslösung durch einen Teflonschlauch in einen nachgeschalteten, gekühlten Kolben gezogen. Man lässt erneut auf Raumtemp. erwärmen. Nach weiterem mehrstdg. Stehenlassen wird erneut abgezogen, diesmal jedoch nur der leichtflüchtige Anteil. Die Trennung des Reaktionsgemisches erfolgt durch zweimalige Destillation aus einer Ganz-Teflon-Apparatur. Die erste Destillation dient nur zur vollständigen Befreiung von mitgerissener Fluorsulfonsäure. Die zweite Destillation ergibt nach einem langen Vorlauf reine Pentafluoro-orthoselensäure (1), Sdp. 44°, Schmp. 37°. Ausb. ca. 100 g (52%).

Der Vorlauf besteht aus Fluorwasserstoff, Selenylfluorid und 1. Er kann erneut der Behandlung mit Fluorsulfonsäure unterworfen werden.

Quecksilber-bis(pentafluoro-orthoselenat) wurde nach Lit.⁵⁾ hergestellt.

Schwefeltrioxid in Fluorsulfonsäure: 250 g käufliches Oleum werden über eine 40-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Das entweichende Schwefeltrioxid, Sdp. 45°, lässt man in eine Vorlage tropfen, die mit 150 g Fluorsulfonsäure beschickt ist. Die Vorlage wird durch einen Magnetrührer gerührt. Man erhält etwa 300 g einer 50proz. Schwefeltrioxidlösung in Fluorsulfonsäure, die über Wochen stabil bleibt.

Pentafluoro-orthoselensäure-disulfurylfluorid (2): Zu 50 g (0.26 Mol) 1 tropft man 82 g 50proz. Schwefeltrioxid-Lösung in Fluorsulfonsäure. Es tritt eine schwache Erwärmung auf. Bei starker Erwärmung enthält 1 noch Fluorwasserstoff. Die Gesamtmenge kann aus einer Glasdestillationsapparatur (40 cm, gefüllt mit Braunschweiger Wendeln) destilliert werden. Es gehen nacheinander über: Selenylfluorid Sdp. -9°, sehr wenig Disulfurylfluorid Sdp. 40°, 2 Sdp. 110–120° und Fluorsulfonsäure Sdp. 165°. Die 2 enthaltende Fraktion wird einer Drehbanddestillation unterworfen. Man erhält 29 g (63%) Pentafluoro-orthoselensäure-disulfurylfluorid (2) als farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, Sdp. 114.8°. Der Schmelzpunkt konnte nicht festgestellt werden, die Substanz erstarrt unter -90° glasig.

IR (gasf., mit Zuordnung charakteristischer Banden): 1507 ss $\nu_{as}SO_2(F)$, 1487 s $\nu_{as}SO_2(O)$, 1262 s $\nu_sSO_2(F)$, 1239 s $\nu_sSO_2(O)$, 885 ss, 870 s, 815 ss, 780 ss, alle $\nu S-O$ und $\nu S-F$, 751 s, 673 schw, 619 schw, alle νSeF und νSeO , 573 schw, 549 m, 422 s δSeF , 280/cm schw.

Raman (fl., nur die charakteristischen Banden mit Zuordnung): 1486 schw $\nu_{as}SO_2(F)$, 1439 schw $\nu_{as}SO_2(O)$, 1251 s $\nu_sSO_2(F)$, 1241 m $\nu_sSO_2(O)$, 673/cm ss νSeF .

$O_6F_6S_2Se$ (353.1) Ber. F 32.25 S 18.20 Se 22.35 Gef. F 32.30 S 18.70 Se 21.73

Massenspektrum (70 eV): $F_5Se-O-SO_2F^+$ 274 ME (3.0%), $F_5Se-OSO_2^+$ 255 (36%), $FSO_2-O-SO_2F^+$ 182 (28%), F_5Se^+ 175 (100%), $FSO_2-O-SO_2^+$ 163 (19%), F_3SeO^+ 153 (24%), F_3Se^+ 137 (38%), F_2Se^+ 118 (12%), FSe^+ 99 (6%), SOF_2^+ 83 (10%), SO_2F^+ 80 (9%).

Die Massenzahlen selenhaltiger Bruchstücke sind auf das Isotop ^{80}Se bezogen, die Intensitäten schließen alle Isotope ein.

Pentafluoro-orthoselensäure-trifluoracetat (3): 29.5 g (0.05 Mol) sublimiertes Quecksilber-bis(pentafluoro-orthoselenat) werden in einen Schüttelautoklaven von 100 ccm Innenvolumen eingegeben (V4A-Material) und ein großer Überschuß Trifluoracetylchlorid eindestilliert, etwa 39 g (0.13 Mol). Bei 60° lässt man den Autoklaveninhalt 24 Stdn. lang schütteln. Darauf wird alles Flüchtige abgesaugt, im Autoklaven verbleiben etwa 16 g Quecksilberchlorid, verunreinigt durch wenig unumgesetztes Quecksilbersalz. Die flüchtigen Anteile, 52 g, werden einer Drehbanddestillation unterworfen. Nach unumgesetztem Trifluoracetylchlorid, Sdp. -20°, erhält man 21 g (73%) Pentafluoro-orthoselensäure-trifluoracetat (3) als farblose, klare Flüssigkeit, Sdp. 35.8°, Schmp. -54°. Die Substanz ist wesentlich beständiger gegen Feuchtigkeit als 2.

IR (gasf.): 1845 ss $\nu\text{C}=\text{O}$, 1310 m, 1248 ss, 1203 ss, 1085 m, 1065 ss, alle νCF und $\nu\text{C}-\text{O}$, 850 m, 760 ss νSeF , 744 s δCF_3 , 520 schw, 433 ss δSeF , 340/cm schw.

Raman (fl.): 1855 schw $\nu\text{C}=\text{O}$, 1055 m $\nu_s\text{CF}_3$, 680/cm νSeF neben weiteren Banden.

$\text{C}_2\text{O}_2\text{F}_8\text{Se}$ (287.0) Ber. C 8.37 F 52.8 Se 27.5 Gef. C 8.65 F 53.2 Se 26.9

Massenspektrum (70 eV): $\text{F}_5\text{Se}-\text{O}-\text{CO}^+$ 219 ME (7%), F_5Se^+ 175 (90%), F_3SeO^+ 153 (45%), F_3Se^+ 137 (45%), F_2Se^+ 118 (13%), CF_3-CO^+ 97 (26%), CF_3-O^+ 85 (5%), CF_3-C^+ 81 (7%), CF_3^+ 69 (100%), CF_2^+ 50 (13%).

[190/72]