

# (Trifluormethyl)selen(VI)-Verbindungen, Synthese und Eigenschaften von Tetrafluor(trifluormethyl)selen-halogeniden sowie Trifluormethaneselenonaten

Alois Haas\* und Hans-Ulrich Weiler

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Eingegangen am 28. Februar 1984

Die Fluorierung von  $\text{CF}_3\text{SeF}_3$  mit flüssigem Fluor bzw.  $\text{AgF}_2$  führt zu  $\text{CF}_3\text{SeF}_5$ , das thermisch in  $\text{CF}_4$  sowie  $\text{SeF}_4$  zerfällt und mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CF}_4$  und  $\text{SeOF}_2$  hydrolysiert. Durch Addition von  $\text{ClF}$  an  $\text{CF}_3\text{SeF}_3$  entsteht  $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$ , das sich hauptsächlich zu  $\text{CF}_3\text{Cl}$  und  $\text{SeF}_4$  zersetzt. Die Hydrolyse liefert analog  $\text{CF}_3\text{Cl}$  und  $\text{SeOF}_2$ . Mit wäßr., gesättigter  $\text{KMnO}_4$  liefert  $\text{CF}_3\text{SeO}_2\text{H}$  in guter Ausbeute  $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{K}$ , aus dem die freie Säure mit 74proz.  $\text{HClO}_4$  erhalten wird. Sie lässt sich in wäßriger Lösung bis zu 90% anreichern und zerfällt bei weiterem Konzentrieren spontan zu  $\text{CF}_4$ ,  $\text{COF}_2$  und  $\text{SeO}_2$ . Ihre Salze sind bei Raumtemperatur stabil und explodieren beim Erhitzen.

## (Trifluoromethyl)selenium(VI) Compounds, Synthesis and Properties of Tetrafluoro(trifluoromethyl)selenium Halides and Trifluoromethaneselenonates

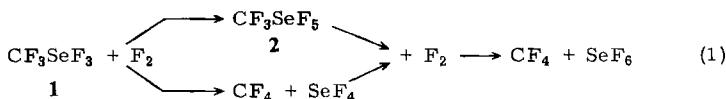
Fluorination of  $\text{CF}_3\text{SeF}_3$  with liquid  $\text{F}_2$  or  $\text{AgF}_2$  leads to  $\text{CF}_3\text{SeF}_5$ , which decomposes to  $\text{CF}_4$  and  $\text{SeF}_4$ . With water  $\text{CF}_4$  and  $\text{SeOF}_2$  are formed. Addition of  $\text{ClF}$  to  $\text{CF}_3\text{SeF}_3$  gives  $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$ , which splits mainly into  $\text{CF}_3\text{Cl}$  and  $\text{SeF}_4$ . Hydrolysis provides analogously  $\text{CF}_3\text{Cl}$  and  $\text{SeOF}_2$ . A neutral concentrated solution of  $\text{KMnO}_4$  oxidizes  $\text{CF}_3\text{SeO}_2\text{H}$  in water in good yields to  $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{K}$ , the free acid of which is obtained with 74%  $\text{HClO}_4$ . The aqueous solution can be concentrated up to 90%, but above this concentration spontaneous decomposition to  $\text{CF}_4$ ,  $\text{COF}_2$ , and  $\text{SeO}_2$  occurs. Trifluoromethaneselenonates are stable at room temperature but decompose when heated.

Obwohl Perfluororganoschwefel(VI)-Verbindungen seit langem bekannt und gut untersucht sind, kennt man von  $\text{Se}^{\text{VI}}$  lediglich die von *Lau* und *Passmore*<sup>1)</sup> 1976 synthetisierten Stoffe  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SeF}_5$  und  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SeF}_4\text{Cl}$ . Während z. B.  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  inzwischen auch industrielle Bedeutung erlangte, blieb  $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}$  unbekannt. Versuche, Trifluormethaneselenosäure durch Oxidation von  $\text{CF}_3\text{Se}(\text{O})\text{OH}$  mit 100proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  bzw. rauchender  $\text{HNO}_3$  herzustellen<sup>2)</sup>, schlugen fehl.

Ziel dieser Arbeit war es, zunächst perhalogenierte  $\text{CF}_3\text{Se}^{\text{VI}}$ -Verbindungen zu synthetisieren, deren physikalische und chemische Eigenschaften zu studieren, mit der Absicht,  $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}$  durch Hydrolyse zu erhalten. Zusätzlich sind weitere Oxidationsmittel zur Umwandlung von  $\text{CF}_3\text{SeO}_2\text{H}$  in  $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}$  eingesetzt worden.

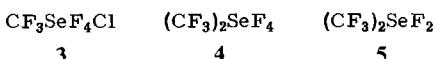
Nachdem Vorversuche gezeigt haben, daß  $\text{CF}_3\text{SeF}_3$  (1) mit gasförmigem  $\text{F}_2$  bzw.  $\text{ClF}$  auch bei tiefen Temperaturen zu  $\text{CF}_4$  und  $\text{SeF}_6$  bzw.  $\text{SeF}_5\text{Cl}$  reagieren, wurden die Fluorierungen in der Flüssigphase durchgeführt. Nachweisbare Mengen  $\text{CF}_3\text{SeF}_5$  (2) bilden sich bei der Umsetzung von 1 mit flüssigem  $\text{F}_2$  bei  $-196^{\circ}\text{C}$ . Mit Hilfe der

Codestillationstechnik<sup>3)</sup> läßt sich **2** von den Hauptprodukten  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SeF}_6$  und  $\text{SeF}_4$  abtrennen und charakterisieren. Die hierbei erzielten Ausbeuten betragen ca. 4%, bezogen auf eingesetztes  $\text{CF}_3\text{SeF}_3$ . Das Auftreten von  $\text{SeF}_4$  läßt darauf schließen, daß unter diesen Reaktionsbedingungen auch eine Spaltung der C–Se-Bindung in  $\text{CF}_3\text{SeF}_3$  durch  $\text{F}_2$  erfolgt, die zu  $\text{CF}_4$  und  $\text{SeF}_4$  führt. Gleichung (1) veranschaulicht die möglicherweise ablaufenden Reaktionen.



Eine Verfahrensvereinfachung stellt die Fluorierung von **1** mit  $\text{AgF}_2$  bei  $65 - 70^\circ\text{C}$  in einem Strömungsreaktor dar. Obwohl auch hier die Ausbeuten nur 2–4% betragen, ist dieses Verfahren der Fluorierung mit  $\text{F}_2$  vorzuziehen, da das erhaltene Reaktionsgemisch außer überschüssigem **1** nur noch wenig  $\text{SeF}_6$  und kaum  $\text{SeF}_4$  enthält und sich somit leichter auftrennen läßt. Das zurückgewonnene **1** kann mehrfach eingesetzt werden, und man erhält somit  $\text{CF}_3\text{SeF}_5$  in präparativen Mengen.

Beim Aufwärmen eines stöchiometrischen Gemisches von  $\text{CF}_3\text{SeF}_3$  (**1**) und  $\text{ClF}$  von  $-196$  auf  $-105^\circ\text{C}$  innerhalb von 12 h entstehen neben  $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$  (**3**),  $\text{SeF}_5\text{Cl}$  auch noch die Produkte  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}_2$  sowie  $\text{SeF}_6$ , die sich leicht vom **3**/ $\text{SeF}_5\text{Cl}$ -Gemisch abtrennen lassen. Durch Einhaltung einer oberen Druckgrenze von 200 mbar während der Synthese wird die Bildung von  $\text{SeF}_5\text{Cl}$ , das sich kaum von **3** trennen läßt, vermieden, und man erhält **3** in ca. 20% Ausbeute.



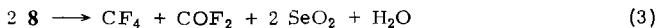
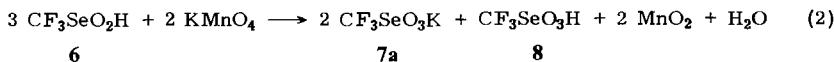
Erste gesicherte Hinweise auf die Existenz von  $(\text{CF}_3)_2\text{SeF}_4$  (**4**) werden durch die Umsetzung von  $(\text{CF}_3)_2\text{SeF}_2$  (**5**) mit flüssigem  $\text{F}_2$  bei  $77\text{ K}$  (100 h) erhalten. Die mittels Codestillation aus dem Reaktionsgemisch abgetrennten geringen Mengen an **4** werden mittels eines Quadrupolmassenspektrometers charakterisiert. Infolge geringer Ausbeuten und einer ausgeprägten Zerfallsneigung zu  $\text{CF}_4$  und  $\text{CF}_3\text{SeF}_3$  (**1**) beim Aufwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  konnten weitere Charakterisierungen für **4** nicht erbracht werden. Bei  $60^\circ\text{C}$  zersetzen sich  $\text{CF}_3\text{SeF}_5$  (**2**) bzw.  $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$  (**3**) innerhalb einer Stunde vollständig zu  $\text{CF}_4$  bzw.  $\text{CF}_3\text{Cl}$  und  $\text{SeF}_4$ . Zusätzlich entsteht bei der Pyrolyse von **3** auch noch  $\text{CF}_4$  und vermutlich  $\text{SeF}_5\text{Cl}$ , das hierbei nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte.

Die unter schonenden Bedingungen an angefeuchtetem KF im NMR-Röhrchen verfolgte Hydrolyse von  $\text{CF}_3\text{SeF}_5$  (**2**) erfolgt langsam bei  $20^\circ\text{C}$  unter Bildung von  $\text{CF}_4$  und  $\text{SeOF}_2$ , ohne daß weitere Zwischenprodukte wie  $\text{CF}_3\text{Se}(\text{O})\text{F}_3$  oder  $\text{CF}_3\text{SeO}_2\text{F}$  erkennbar wären. Offensichtlich ist der thermische Zerfall des Zwischenproduktes  $\text{CF}_3\text{Se}(\text{O})\text{F}_3$  zu  $\text{CF}_4$  und  $\text{SeOF}_2$  rascher als die Hydrolyse zu  $\text{CF}_3\text{SeO}_2\text{F}$ .

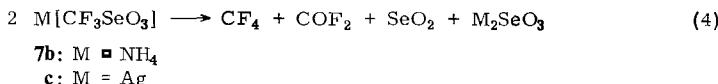
Analog verhält sich auch  $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$  (**3**) gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$ . Es hydrolysiert oberhalb  $0^\circ\text{C}$  hauptsächlich zu  $\text{CF}_4$  und wahrscheinlich  $\text{SeOFCl}$ . Daneben treten aber auch  $\text{CF}_3\text{Cl}$  und  $\text{SeOF}_2$  auf. Auch hier entsteht vermutlich primär  $\text{CF}_3\text{Se}(\text{O})\text{F}_2\text{Cl}$ , das in  $\text{CF}_4$  und  $\text{SeOFCl}$  sowie in untergeordnetem Maße zu  $\text{CF}_3\text{Cl}$  und  $\text{SeOF}_2$  zerfällt.

## Darstellung und chemische Eigenschaften von $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}$ (8)

Nachdem Versuche zur Oxidation von  $\text{CF}_3\text{SeO}_2\text{H}$  (6) mit 40proz.  $\text{HClO}_3$ , 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{F}_2$  in wäßriger Lösung bei  $0^\circ\text{C}$  erfolglos blieben, gelang die Darstellung von Trifluormethanselenonsäure (8) aus **6** und einer kaltgesättigten neutralen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung in einem wäßrigen Medium gemäß (2).



**CF<sub>3</sub>SeO<sub>3</sub>K (7a)** wird nach Neutralisation des Filtrats mit KOH durch Einengen gewonnen. Die Umsetzung mit 74proz. HClO<sub>4</sub> liefert neben **8** unlösliches KClO<sub>4</sub>. Durch Eindampfen der Lösung bei 0°C i. Vak. kann die freie Säure bis auf 90 Gew.-% angereichert werden. Oberhalb dieser Konzentration zerfällt sie spontan nach (3). Offensichtlich bildet sich hierbei  $[\text{H}_3\text{O}]^+ \text{CF}_3\text{SeO}_3^-$ , das nicht weiter entwässert werden kann. Durch Neutralisation der Säure mit NH<sub>3</sub> bzw. Ag<sub>2</sub>O entstehen  $[\text{NH}_4][\text{CF}_3\text{SeO}_3]$  (**7b**) bzw. Ag[CF<sub>3</sub>SeO<sub>3</sub>] (**7c**) die ebenso wie das Kaliumsalz gut wasserlöslich sind. Die Umsetzung mit HgO liefert ein blaßgelbes, unlösliches Produkt der ungefähren Zusammensetzung CF<sub>3</sub>SeO<sub>3</sub>HgOH. Beim Erhitzen zersetzen sich die Salze explosionsartig gemäß (4).



Die Zersetzungstemperaturen betragen für M = K 290, NH<sub>4</sub> 230, Ag 210 und Hg 165°C. Zusätzlich beobachtet man beim NH<sub>4</sub>-Salz **7b** eine Redoxreaktion zwischen Kation und Anion.

Sowohl die freie Säure,  $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}$  (8), als auch ihre Salze weisen in wäßriger Lösung keine oxidierenden Eigenschaften auf, so daß z. B. mit  $\text{KI}$  kein  $\text{I}_2$  freigesetzt wird. Offensichtlich verhält sich das  $\text{CF}_3\text{SeO}_3^-$ -Anion in Oxidationsreaktionen kinetisch gehemmt.

## **Diskussion physikalischer und spektroskopischer Daten der CF<sub>3</sub>Se<sup>VI</sup>-Verbindungen**

In Tab. 1 werden Schmp., Sdp.,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  und Dichte angegeben. Die gemessenen Dampfdrücke von  $\text{CF}_3\text{SeF}_5$  (2) bzw.  $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$  (3) gehorchen mit  $A = 3192$ ,  $B = 11.34$  ( $r = 0.9994$ ) bzw.  $A = 3910$ ,  $B = 12.35$  ( $r = 0.9997$ ) der Gleichung  $\ln(p/760 \text{ Torr}) = -A/T + B$ . Die angegebenen Werte für 2,  $\text{SeF}_6$ , 3 und  $\text{SeF}_5\text{Cl}$  zeigen eine brauchbare Übereinstimmung und unterscheiden sich deutlich von denen des  $\text{SeF}_4$  und  $\text{CF}_3\text{SeF}_3$  (1). Lediglich Schmelzpunkt und Siedepunkt der Paare  $\text{CF}_3\text{SeF}_5/\text{SeF}_6$  bzw.  $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}/\text{SeF}_5\text{Cl}$  verringern sich bei Substitution von F durch  $\text{CF}_3$ . Sie werden vermutlich durch die Abweichung der Molekülgestalt von der Oktaederform hervorgerufen. Die für  $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) und  $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{M}$  ( $\text{M} = \text{H}, \text{K}$ ) in Tab. 2 aufgeführten  $^{19}\text{F}$ -,  $^{77}\text{Se}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten zeigen Unterschiede zwischen  $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{X}$  und

$\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{M}$  bei den  $^{19}\text{F}$ -,  $^{77}\text{Se}$ -NMR- und  $^2J(^{77}\text{Se}-\text{F})$ -Werten. Die Kopplung  $^2J(^{77}\text{Se}-\text{CF}_3)$  ist im Vergleich mit allen anderen bekannten  $\text{CF}_3\text{Se}$ -Verbindungen außerordentlich groß und somit charakteristisch für  $\text{CF}_3\text{Se}^{\text{VI}}$ -Verbindungen. Selbst der niedrigste Wert, gemessen für  $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{K}$  (**7a**), ist immer noch etwa doppelt so groß wie der bekannter  $\text{CF}_3\text{Se}^{\text{I}, \text{II}, \text{IV}}$ -Verbindungen<sup>4)</sup>.

Tab. 1. Physikalische Daten von  $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) im Vergleich mit verwandten Verbindungen

Substanz	$D$ (g/cm <sup>3</sup> )	Schmp. (°C)	Sdp. (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol K)
$\text{CF}_3\text{SeF}_5$ ( <b>2</b> )	$2.0 \pm 0.15$	$-76.5 \pm 2$	$8.5 \pm 2$	$26.5 \pm 1.5$	$94.3 \pm 5$
$\text{SeF}_6$	$1.93^{\text{a})}$	$-34.6^{\text{b})}$	$-45.7^{\text{a})^{\text{b})}$	$27.6^{\text{b})}$	$121.8^{\text{b})}$
$\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$ ( <b>3</b> )	$2.5 \pm 0.15$	$-88.0 \pm 2$	$43.5 \pm 2$	$32.5 \pm 1.5$	$102.7 \pm 5$
$\text{SeF}_5\text{Cl}^{\text{b})}$	—	$-19.0$	$4.5$	$26.0$	$93.6$
$\text{CF}_3\text{SeF}_3$ ( <b>1</b> )	$2.7 \pm 0.15$	$26.0 \pm 1$	$(103 \pm 4^{\text{b})})$	$53.5 \pm 3^{\text{a})}$	$142 \pm 10^{\text{a})}$
$\text{SeF}_4$	$2.77^{\text{b})}$	$-9.5^{\text{b})}$	$101.0^{\text{b})}$	$47.0^{\text{b})}$	$125.4^{\text{b})}$

<sup>a)</sup> Diese Werte gelten für die Sublimation. — <sup>b)</sup> Extrapoliert aus  $\ln(p/760 \text{ Torr}) = -6435/T + 17.1$ .

Tab. 2.  $^{19}\text{F}$ -,  $^{77}\text{Se}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten von  $\text{CF}_3\text{Se}^{\text{VI}}$ -Verbindungen ( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz)

	$\text{CF}_3\text{SeF}_5$ ( <b>2</b> )	$\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}^{\text{b})}$ ( <b>3</b> )	$\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{K}^{\text{a})}$ ( <b>7a</b> )	$\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}^{\text{a})}$ ( <b>8</b> )
$\delta \text{F}(\text{CF}_3)$	$-51.2$ (quint von d)	$-51.9$ (quint)	$-69.3$ (s)	$-69.0$ (s)
$\delta \text{F}[\text{SeF}_4(\text{e})]$	$+29.8$ (dq)	$+97.1$ (q)	—	—
$\delta \text{F}[\text{SeF}_{(\text{a})}]$	$+63.8$ (quint von q)	—	—	—
$\delta^{77}\text{Se}$	$+626.8$ (quint von d von q)	$+650.1$ (quint von q)	$+1021.5$ (q)	$+981.0$ (q)
$\delta^{13}\text{C}$	$+125.3$ (q von quint)	$+131.0$ (q von quint)	$+122.1$ (q)	$+121.9$ (q)
$^3J_{\text{CF}_3\text{SeF}_4(\text{e})}$	23.7	25.2	—	—
$^3J_{\text{CF}_3\text{SeF}_{(\text{a})}}$	3.1	—	—	—
$^2J_{\text{SeF}_4(\text{e})\text{SeF}_{(\text{a})}}$	184.1	—	—	—
$^1J_{\text{TrSeF}_4(\text{e})}$	1322	1177	—	—
$^1J_{\text{TrSeF}_{(\text{a})}}$	1311	—	—	—
$^2J_{^{77}\text{SeCF}_3}$	381	389	129.2	134.0
$^2J_{^{13}\text{CSeF}_4(\text{e})}$	32.9	37.1	—	—
$^1J_{^{13}\text{CF}_3}$	352.9	353.4	352.5	~330

<sup>a)</sup> Ca. 60% in Wasser. — <sup>b)</sup> Meßtemperatur  $-30^{\circ}\text{C}$ .

Die Absorptionen bzw. Streuungen der Schwingungsspektren von  $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) und  $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}$  können unter Zuhilfenahme von Raman-Polarisationsmessungen und durch Vergleiche mit Zuordnungen ähnlicher Verbindungen wie  $\text{SeF}_6^{10)}$ ,  $\text{SeF}_5\text{Cl}^{11)}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SeF}_4\text{Cl}^{11})$  und  $\text{F}_5\text{SeOF}^{12})$  zugeordnet werden. Auf der Basis einer lokalen  $C_{3v}$ -Symmetrie am Selenatom sind für  $\text{CF}_3\text{SeF}_5$  (**2**) und  $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$  (**3**) Zuordnungsvorschläge in Tab. 3 gemacht worden. Tab. 4 enthält für  $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}$  (**8**) eine versuchsweise Zuordnung der Banden auf der Basis einer lokalen  $C_{3v}$ -Symmetrie.

Tab. 3. Zuordnung der IR- und Ra-Frequenzen von  $\text{CF}_3\text{SeF}_5$  und  $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$  (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Rasse	Schwingung	$\text{CF}_3\text{SeF}_5$ (2)		$\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$ (3)	
		IR	Ra (295 K)	IR	Ra (295 K)
$\text{A}_1$	$\nu(\text{R} - \text{SeF}_4\text{X})$	—	268 (s, p)	—	266 (s, p)
	$\nu(\text{Se} - \text{X}_a)$	721 (vs)	715 (m, p)	—	381 (s, p)
	$\nu_s[\text{SeF}_4\text{(e)}]$	628 (w)	623 (vs, p)	607 (m)	601 (vs, p)
	$\delta_s[\text{SeF}_4\text{(e)}]$ <sup>a)</sup>	438 (m)	436 (w, p)	455 (s)	454 (w, p)
$\text{B}_1$	$\nu_s[\text{SeF}_4\text{(e)}]$ <sup>b)</sup>		[557 (w, dp)]		[555 (w, dp)]
	$\delta_{as}[\text{SeF}_4\text{(e)}]$ <sup>b)</sup>		—		—
$\text{B}_2$	$\delta_s[\text{SeF}_4\text{(e)}]$ <sup>c)</sup>		378 (w, dp)		[366 (w, ?)]
	$\nu_{as}[\text{SeF}_4\text{(e)}]$	728 (vs)	[735 (w, ?)]	692 (vs)	—
$\text{E}$	$\delta(\text{R} - \text{SeF}_4\text{X})$	—	170 (w, dp)	—	146 (w, dp)
	$\delta[\text{X}_a - \text{SeF}_4\text{(e)}]$	420 (w)	—	—	[235 (vw, ?)]
	$\delta_{as}[\text{SeF}_4\text{(e)}]$ <sup>c)</sup>	—	327 (m, dp)	—	305 (m, dp)
	$\nu_{as}(\text{CF}_3)$	1270 (vs)	—	1264 (vs)	—
—	$\nu_s(\text{CF}_3)$	1098 (vs)	1093 (m)	1097 (vs)	1093 (w)
—	$\delta_s(\text{CF}_3)$	765 (w)	772 (w)	763 (m)	767 (m)

a) Out of plane. — b) Out of phase. — c) In plane.

Tab. 4. Zuordnung der IR- und Ra-Frequenzen von  $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}$  (8) (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Rasse	Schwingung	$\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}$ aq. ( $C_{3v}$ )	
		IR	Ra
$\text{A}_1$	$\nu(\text{F}_3\text{C} - \text{SeO}_3)$	—	375 (m, br)
	$\nu_s(\text{Se} - \text{O})$	858 (s)	862 (vs)
	$\delta_s(\text{Se} - \text{O})$	—	290 (m)
$\text{E}$	$\nu_{as}(\text{Se} - \text{O})$	928 (vs)	927 (m, br)
	$\delta_{as}(\text{Se} - \text{O})$	—	258 (s)
	$\delta(\text{F}_3\text{C} - \text{SeO}_3)$	—	170 (w)
—	$\nu_{as}(\text{CF}_3)$	1205 (vs)	—
—	$\nu_s(\text{CF}_3)$	1131 (vs)	1133 (w)
—	$\delta_s(\text{CF}_3)$	745 (m)	747 (s)
—	$\delta_{as}(\text{CF}_3)$	—	540 (w)

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für eine finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

**Metallhochvakuumapparatur:** Die Handhabung der perhalogenierten  $\text{CF}_3\text{Se}^{\text{VI}}$ -Verbindungen erfolgt wegen deren Neigung, Glasgeräte anzuätzen, in der in Abb. 1 schematisch wiedergegebenen Metallhochvakuumapparatur aus Edelstahl bzw. Monelmetall, welche zur Trennung leicht-flüchtiger Substanzen mit einer Codestillationsvorrichtung nach *Cady* und *Siegwarth*<sup>4)</sup> mit nachgeschaltetem Massenspektrometer ausgerüstet ist.

Mit Hilfe dieser Technik erfolgt die Trennung infolge unterschiedlicher Dampfdrücke bei tiefen Temperaturen. Das am oberen Ende der Codestillationssäule ausgefrorene Gemisch wandert mit einem Reinstickstoffstrom zum unteren Ende der Säule und wird dabei in seine verschiedenen flüchtigen Fraktionen zerlegt. Nach Passieren der tiefsten, kältesten Stelle des sich langsam auf-

wärmenden Rohres werden die Fraktionen in eine Gasdichtewaage zum Nachweis übergetrieben. Hierüber gelangen die Fraktionen zu einem Bypassventil für den Einlaß ins Massenspektrometer und können anschließend bei  $-196^{\circ}\text{C}$  in Metallfallen aufgefangen werden.

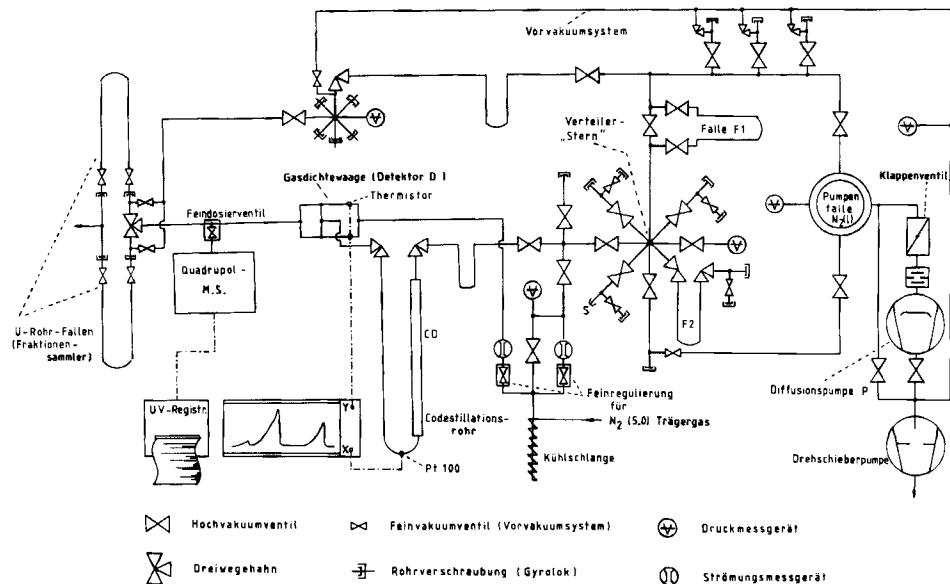


Abb. 1. Schema der Metallhochvakuumapparatur mit Codestillationsvorrichtung

**IR-Spektren:** Feststoffe als KCl-Preßlinge oder als Nujol-Verreibungen; Flüssigkeiten (wässrige Lösungen) als Kapillarfilm zwischen AgCl-Platten; Gase in einer Edelstahlküvette ( $l = 10\text{ cm}$ ) mit AgCl-Fenstern; Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 325. – **Raman-Spektren:** Anregungswellenlängen 488 und  $647.1\text{ nm}$ ; Flüssigkeiten und Feststoffe in Schmelzpunktkapillaren (bei Feststoffen nicht abgeschmolzen); Coderg T 800. – **NMR-Spektren:**  $^{19}\text{F}$ ,  $^{77}\text{Se}$ : externe Locksubstanz  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ -Werte bezogen auf  $\text{CFCl}_3$  bzw.  $\text{CH}_3\text{SeCH}_3$ .  $^{13}\text{C}$ : externe Locksubstanz  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ,  $\delta$ -Werte bezogen auf TMS; Tieftemperaturmessungen allgemein mit  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  als Locksubstanz. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Reinsubstanzen ohne Lösungsmittel untersucht; positive  $\delta$ -Werte entsprechen einer Tieffeldverschiebung; Bruker WM 250. – **Massenspektren** wurden mit hoher  $\text{N}_2$ -Verdünnung direkt nach Codestillation aufgenommen; 80 eV, Emission  $500\text{ }\mu\text{A}$ , Auflösung 4.7 Skt., Quadrupolmassenspektrometer Balzers QMS 311.

**Analyse von Selen:** Bestimmung durch Auswaage von  $\text{SeO}_2$  ( $\pm \approx 2\%$ ) für  $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}$  nach Zersetzung und für  $\text{CF}_3\text{SeF}_5$  nach Thermolyse zu  $\text{SeF}_4$ , das durch Hydrolyse in  $\text{SeO}_2$  umgewandelt wurde.

**Ausgangssubstanzen:** Hochreines Fluor wurde durch Absorption an  $\text{K}_3\text{NiF}_6$  und anschließende Desorption nach Asprey<sup>13)</sup> gewonnen. –  $\text{CF}_3\text{SeF}_3$  (**1**) wurde durch Umsetzung von  $\text{CF}_3\text{SeO}_2\text{H}$  (**6**) mit einem zweifachen Überschuß an  $\text{SF}_4$  in einem Edelstahldruckreaktor bei  $20^{\circ}\text{C}$  dargestellt<sup>14)</sup>. – **6** wurde durch Oxidation von  $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$  mit konz.  $\text{HNO}_3$  gewonnen<sup>2)</sup>. –  $\text{CF}_3\text{SeF}_2\text{CF}_3$  (**5**) wurde nach Lau und Passmore<sup>1)</sup> durch Reaktion von **1** mit  $\text{ClF}$  erhalten.

*(Trifluormethyl)selenpentafluorid (2)*

a) Etwa 1.3 g (6 mmol)  $\text{CF}_3\text{SeF}_3$  (1) werden möglichst gleichmäßig auf die Wandung einer Metallfalle (F 2 in Abb. 1) kondensiert und bei  $-196^\circ\text{C}$  mit einem 5fachen molaren Überschuss von vorsichtig hinzukondensiertem, gereinigtem Fluor (flüssig bei  $-196^\circ\text{C}$ ,  $p$  ca. 300 Torr) während 10 h umgesetzt. Die Auftrennung des Reaktionsgemisches, bestehend aus  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{SeF}_5$  (2),  $\text{SeF}_4$  und unumgesetztem Ausgangsmaterial, erfolgt nach Entfernen des überschüssigen Fluors (durch Abpumpen bei  $-196^\circ\text{C}$  über einen Aktivkohle-Reaktor zur Umwandlung von  $\text{F}_2$  in inertes  $\text{CF}_4$ ) mit Hilfe der Codestillation. Ausb. 0.058 g (4%)\*.

b) Durch einen auf  $65^\circ\text{C}$  temperierten, mit ca. 30 g  $\text{AgF}_2$  beschickten Edelstahldurchflußreaktor, welcher das Reaktionsmaterial zwischen zwei Sintermetallscheiben enthält, wird 1 aus einem eisgekühlten Vorratsgefäß in eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Edelstahlfalle kondensiert. Hierbei beträgt der 1-Vordruck etwa 1.5 Torr. Nach etwa 10 h werden die aus der Umsetzung von ca. 1 g (4.9 mmol) 1 erhaltenen Produkte codestilliert. Ausb. 0.034 g (3%)\*, Schmp.  $-76^\circ\text{C}$ .

MS (80 eV):  $m/e = 175$ ,  $\text{SeF}_5^+$  (0.6%); 156,  $\text{SeF}_4^+$  (0.4); 137,  $\text{SeF}_3^+$  (8.7); 118,  $\text{SeF}_2^+$  (5.7); 99,  $\text{SeF}^+$  (5.3); 80,  $\text{Se}^+$  (6.8); 69,  $\text{CF}_3^+$  (100.0); 50,  $\text{CF}_2^+$  (8.1); 31,  $\text{CF}^+$  (8.7).

## Dampfdrücke:

$p$ in Torr	16.1	40.5	50.9	73.0	128.1
$T$ in $^\circ\text{C}$	-61.6	-49.0	-45.4	-39.1	-31.2
$p$ in Torr	161.4	190.4	231.1	291.2	353.2
$T$ in $^\circ\text{C}$	-25.9	-22.1	-18.4	-13.3	-9.1

$\text{CF}_8\text{Se}$  (243.0) Ber. C 4.9 Se 32.5 Gef. C 5.0 Se 31.6 Molmasse  $244.6 \pm 4$  (nach Regnault)

*(Trifluormethyl)selenetetrafluoridchlorid (3):* In einem 1.25-l-Edelstahlreaktor werden zu 0.82 g (4.0 mmol)  $\text{CF}_3\text{SeF}_3$  (1) etwa 0.2 g (4.0 mmol)  $\text{ClF}$  kondensiert, so daß im Gesamtvolumen ein Druck von 80 mbar nicht überschritten wird. Die Reaktionsmischung wird im Verlauf von etwa 12 h durch Unterstellen eines  $-196^\circ\text{C}$  kalten Dewargefäßes aufgewärmt, wobei die Hauptmenge der Reaktanden bei ca.  $-100^\circ\text{C}$  reagiert. Die Trennung des entstandenen 3 von  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SeF}_6$  und unumgesetztem  $\text{ClF}$  erfolgt i. Vak. bei  $-100^\circ\text{C}$ . Der verbliebene Rückstand enthält hauptsächlich 3, das geringfügig mit  $\text{SeF}_5\text{Cl}$ ,  $\text{SeF}_4$  und unumgesetztem 1 verunreinigt ist. Mittels Codestillation wird das gewünschte 3 abgetrennt. Ausb. 0.21 g (20%), Schmp.  $-88^\circ\text{C}$ . Durch entsprechend häufige Ansammlung der Reaktionsprodukte lassen sich Produktmengen im Gramm-Bereich gewinnen.

MS (80 eV):  $m/e = 187$ ,  $\text{CF}_3\text{SeF}_2^+$  (7.9%); 184,  $\text{CF}_3\text{SeCl}^+$  (2.3); 149,  $\text{CF}_3\text{Se}^+$  (5.3); 137,  $\text{SeF}_3^+$  (18.9); 134,  $\text{SeFCl}^+$  (4.6); 118,  $\text{SeF}_2^+$  (14.7); 115,  $\text{SeCl}^+$  (5.8); 104,  $\text{CF}_3\text{Cl}^+$  (1.6); 99,  $\text{SeF}^+$  (16.4); 85,  $\text{CF}_2\text{Cl}^+$  (5.4); 80,  $\text{Se}^+$  (11.7); 69,  $\text{CF}_3^+$  (100.0); 50,  $\text{CF}_2^+$  (9.1); 35,  $\text{Cl}^+$  (18.5); 31,  $\text{CF}^+$  (11.0).

## Dampfdrücke:

$p$ in Torr	5.5	9.8	19.7	30.0	36.5	45.3	59.4
$T$ in $^\circ\text{C}$	-47.3	-38.9	-28.4	-23.5	-18.3	-15.1	-11.5
$p$ in Torr	67.7	78.0	112.9	119.3	138.0	243.9	
$T$ in $^\circ\text{C}$	-7.8	-6.7	0.6	2.4	6.1	15.9	

$\text{CCl}_3\text{Se}$  (259.4) Ber. C 4.6 Gef. C 4.6 Molmasse  $252 \pm 8$  (nach Regnault)

\* Durch entsprechend häufige Ansammlung der Reaktionsprodukte lassen sich insbesondere nach Methode b) Produktmengen im Gramm-Bereich gewinnen.

**Bis(trifluormethyl)selentetrafluorid (4):** Auf die Wandung einer Edelstahlfalle werden 0.28 g (1.1 mmol)  $\text{CF}_3\text{SeF}_2\text{CF}_3$  (5) möglichst gleichmäßig kondensiert. Hierzu werden 0.22 g (5.8 mmol) gereinigtes  $\text{F}_2$  sehr langsam kondensiert. Bei zu schneller Kondensation tritt augenblicklich eine heftige Reaktion unter vollständiger Umwandlung in  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SeF}_6$  und  $\text{SeF}_4$  ein. Nach ca. 100 h bei  $-196^\circ\text{C}$  wird überschüssiges  $\text{F}_2$  entfernt, und die verbleibenden Reaktionsprodukte werden codestilliert. Im Massenspektrum wird zwischen den aufeinanderfolgenden Fraktionen von  $\text{CF}_3\text{SeF}_3$  (2) und 4 ein Minimum der Signalintensitäten für  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{Se}^+$ ,  $\text{SeF}^+$ ,  $\text{SeF}_2^+$  sowie  $\text{SeF}_3^+$  beobachtet, die für beide Substanzen als Fragmente mit unterschiedlicher Intensität auftreten. – MS (80 eV):  $m/e = 187$ ,  $\text{CF}_3\text{SeF}_2^+$  (3.9%); 175,  $\text{SeF}_5^+$  (1.3); 168,  $\text{CF}_3\text{SeF}^+$  (3.4); 149,  $\text{CF}_3\text{Se}^+$  (4.4); 137,  $\text{SeF}_3^+$  (12.3); 118,  $\text{SeF}_2^+$  (7.2); 99,  $\text{SeF}^+$  (10.9); 80,  $\text{Se}^+$  (9.0); 69,  $\text{CF}_3^+$  (100.0); 50,  $\text{CF}_2^+$  (12.8).

**Kalium-trifluormethanselenonat (7a):** Eine konzentrierte wäßrige Lösung von 39 g (0.22 mol)  $\text{CF}_3\text{SeO}_2\text{H}$  (6) in 80 ml Wasser wird langsam unter ständigem Rühren mit einer konzentrierten Lösung von 26 g (0.16 mol)  $\text{KMnO}_4$  in 500 ml Wasser versetzt, wobei sogleich unter schwacher Erwärmung Abscheidung von  $\text{MnO}_2$  eintritt. Bis zur Entfärbung von  $\text{MnO}_4^-$  muß 48 h gerührt werden. Die überstehende Lösung wird von  $\text{MnO}_2$  durch Zentrifugieren abgetrennt, mit Kalilauge neutralisiert (pH-Elektrode) und zur Trockne eingeengt. Ausb. 36.4 g (72%). Löslichkeit in Wasser: 2 g/ml. – Zers.-P.  $290^\circ\text{C}$ . – IR: 1282 (w), 1196 (vs), 1133 (s), 945 (vs), 878 (s), 754 (m), 419 (s), 375  $\text{cm}^{-1}$  (s). – Ra (488 nm/400 mW): 1150 (w), 1055 (w), 964 (m), 877 (vs), 844 (m), 748 (s), 540 (w), 429 (m), 377 (m), 290 (ms), 271 (ms), 264 (ms), 193  $\text{cm}^{-1}$  (w).

$\text{CF}_3\text{KO}_3\text{Se}$  (235.1) Ber. C 5.1 Gef. C 5.0

**Trifluormethanselenonsäure (8):** Aus einer Lösung von 15 g (63.8 mmol) 7a in 10 ml Wasser wird durch langsame, tropfenweise Zugabe von 5.2 ml (63.5 mmol) 74proz.  $\text{HClO}_4$  unter Rühren 8 freigesetzt. Das aus der eisgekühlten Lösung ausgefallene  $\text{KClO}_4$  wird abgetrennt und je zweimal mit 3 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt, eisgekühlt und nochmals ausfallendes  $\text{KClO}_4$  entfernt. Beim weiteren Einengen der Lösung erfolgt, auch unter Eiskühlung, Zersetzung, so daß eine vollständige Entwässerung nicht möglich ist. Die Lösungen enthalten maximal 90 Gew.-% 8.

$\text{CHF}_3\text{O}_3\text{Se}$  (197.0) Ber. Se 40.1 Gef. Se 41.7

**Silber-trifluormethanselenonat (7c):** Eine lichtgeschützte Suspension von 2.8 g (12.1 mmol)  $\text{Ag}_2\text{O}$  in 10.8 g einer 24 mmol 8 enthaltenden wäßrigen Lösung wird 70 h gerührt. Anschließend wird durch Einengen des Filtrats 7c isoliert (Filtrat pH 8). Ausb. 7.3 g (100%) farblose Kristalle. Löslichkeit in Wasser ca. 1 g/ml. Zers.-P.  $210^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol): 1762 (vw), 1723 (w), 1286 (m), 1203 (vs), 1127 (vs), 882 (vs), 849 (vs), 747 (ms), 482 (vw), 398 (m), 372 (s), 292 (w), 259  $\text{cm}^{-1}$  (w). – Ra (514.5 nm/50 mW): 1135 (w), 887 (m), 859 (vs), 753 (ms), 548 (w), 425 (w), 374 (m), 285 (m), 273 (ms), 105  $\text{cm}^{-1}$  (w).

$\text{AgCF}_3\text{O}_3\text{Se}$  (303.9) Ber. C 3.9 Gef. C 3.9

**(Trifluormethanselenonato)quecksilberhydroxid:** 1.0 g (4.6 mmol)  $\text{HgO}$  wird in eine Lösung von 2.2 g (11 mmol) 8 in 3 ml Wasser eingebracht und 70 h gerührt. Die Neutralisation ist unvollständig (Filtrat pH 2.8) und führt zu einem unlöslichen, hellgelben Feststoff der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Hg}(\text{CF}_3\text{SeO}_3)\text{OH}$ . Ausb. 1.9 g (99%), Zers.-P.  $162^\circ\text{C}$ . – IR (Nujol): 3500 (s, b), 2316 (vw), 1733 (w), 1289 (m), 1200 (vs), 1128 (vs), 1107 (vs), 999 (vw), 898 (vs), 850 (vs), 748 (s), 623 (vs), 493 (w), 392 (s), 372 (vs), 289 (m), 251  $\text{cm}^{-1}$  (w). – Ra (647.1 nm/100 mW): 1113 (w), 895 (m), 877 (m), 849 (s), 745 (m), 564 (m), 410 (w), 366 (m), 327 (vs), 284 (m), 261 (ms), 235 (m), 178 (w), 126  $\text{cm}^{-1}$  (w).

$\text{CHF}_3\text{HgO}_4\text{Se}$  (413.6) Ber. C 2.9 H 0.24 Gef. C 2.2 H 0.30

**Ammonium-trifluormethanselenonat (7b):** 6.1 g einer wäßrigen Lösung von 9.1 mmol **8** werden mit ca. 0.75 g konz. Ammoniak bis auf pH 8 neutralisiert (pH-Elektrode). **7b** wird durch Einengen der erhaltenen Lösung gewonnen. Ausb. 1.9 g (98%), farblose Kristalle, Zers.-P. 230°C. – IR (Nujol): 3190 (s, b), 1673 (w), 1281 (w), 1189 (vs), 1127 (vs), 922 (vs), 849 (vs), 735 (s), 385 (s), 360 (s), 279 (w), 252 cm<sup>-1</sup> (w). – Ra (488 nm/400 mW): 3135 (w), 1142 (w), 1053 (w), 919 (m), 867 (vs), 836 (m), 748 (s), 540 (w), 424 (w), 393 (w), 368 (w), 289 (s), 261 (vs), 180 cm<sup>-1</sup> (w).



**Thermolyse und Hydrolyse von  $\text{CF}_3\text{SeF}_5$  (2) und  $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$  (3):** Die Zersetzung erfolgten in abgeschmolzenen, möglichst rotationssymmetrischen 6- bzw. 8-mm-Glasröhrchen, die zur NMR-spektroskopischen Untersuchung mit Hilfe von Teflon-Abstandsringen in einem 10-mm-Ø-NMR-Rohr, gefüllt mit Locksubstanz, zentriert waren.

**Hydrolyse von 2:** Ein 6-mm-Glasrohr wird ca. 2 mm hoch mit angefeuchtetem KF gefüllt. Hierzu werden ca. 2 mmol **2** kondensiert (Füllhöhe ca. 2.2 cm). Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum lassen sich erst bei Raumtemp. nach etwa 10 min Veränderungen erkennen. Singulets bei – 64<sup>15</sup>) und 54 ppm zeigen  $\text{CF}_4$  und  $\text{SeOF}_2$  an, wobei letzteres stark lösungsmittel- und konzentrationsabhängig ist. Die  $\text{CF}_4$ -Abspaltung ist auch IR-spektroskopisch gesichert:  $\nu_3 = 1283$ ,  $\nu_4 = 632 \text{ cm}^{-1}$ <sup>16</sup>).

**Thermolyse von 2:** Die in einem 6-mm-Glasrohr abgeschmolzene Probe von 1.5 mmol **2** zeigt nach 2 h bei 60°C im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum ausschließlich Singulets bei – 63 und 27 ppm für  $\text{CF}_4$ <sup>15</sup>) und  $\text{SeF}_4$ <sup>17</sup>).

**Hydrolyse von 3:** Ein 1:1-Gemisch von insgesamt 9.3 mmol **3** und  $\text{SeF}_5\text{Cl}$  wird in ein ca. 2 mm hoch mit feuchtem KF gefülltes 8-mm-Glasrohr kondensiert. Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum ist selbst bei Raumtemp. nur eine Intensitätsabnahme des  $\text{SeF}_5\text{Cl}$ -Signals zu beobachten, während **3** in dieser Konkurrenzreaktion keine Veränderung erfährt. Erst nach Zugabe von weiteren 0.30 g (1.7 mmol) Wasser kann oberhalb von 0°C Zerfall zu  $\text{CF}_4$  (– 63.5 ppm<sup>15</sup>),  $\text{CF}_3\text{Cl}$  (– 25.7 ppm<sup>18</sup>),  $\text{SeOF}_2$  (ca. 40 ppm) und wahrscheinlich  $\text{SeOFCl}$  (78.3 ppm), für das bisher keine <sup>19</sup>F-NMR-Daten in der Literatur bekannt sind, beobachtet werden. Hierbei überwiegt der Zerfall in  $\text{CF}_4$  und  $\text{SeOFCl}$ .  $\text{CF}_4$  und  $\text{CF}_3\text{Cl}$  wurden auch IR-spektroskopisch nachgewiesen<sup>16, 19</sup>.

**Thermolyse von 3:** Eine in einem 6-mm-Quarzrohr abgeschmolzene Probe von 0.12 g **3** zeigt nach 2 h bei 60°C im IR-Spektrum  $\text{CF}_3\text{Cl}$ <sup>17</sup>) und  $\text{CF}_4$ <sup>14</sup>) etwa im Verhältnis 3:1. Der schwerflüchtige Rückstand zeigt im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum ein Singulett bei ca. 26 ppm für  $\text{SeF}_4$ <sup>15</sup>).

- <sup>1)</sup> C. Lau und L. Passmore, J. Fluorine Chem. **7**, 261 (1976).
- <sup>2)</sup> I. W. Dale, H. J. Emeleus und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1958**, 2939.
- <sup>3)</sup> G. H. Cady und D. P. Siegwarth, Anal. Chem. **31**, 619 (1959).
- <sup>4)</sup> W. Gomblér, Habilitationsschrift, Univ. Bochum 1982.
- <sup>5)</sup> W. Klemm und P. Henkel, Z. Anorg. Allg. Chem. **207**, 73 (1932).
- <sup>6)</sup> D. M. Yost und W. H. Claussen, J. Am. Chem. Soc. **55**, 887 (1933).
- <sup>7)</sup> C. J. Schack, R. D. Wilson und J. F. Hon, Inorg. Chem. **11**, 208 (1972).
- <sup>8)</sup> E. B. R. Pridgeaux und C. B. Cox, J. Chem. Soc. **1928**, 1606.
- <sup>9)</sup> R. D. Peacock, J. Chem. Soc. **1953**, 3617.
- <sup>10)</sup> J. Gaunt, Trans. Faraday Soc. **49**, 1122 (1953).
- <sup>11)</sup> K. O. Christe, C. J. Schack und E. C. Curtis, Inorg. Chem. **11**, 583 (1972).
- <sup>12)</sup> K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. **399**, 87 (1973).
- <sup>13)</sup> L. B. Asprey, J. Fluorine Chem. **7**, 359 (1976).
- <sup>14)</sup> H. Willner, Privatmitteilung.
- <sup>15)</sup> E. L. Muetterties und W. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1084 (1959).
- <sup>16)</sup> J. Goubeau, W. Bues und F. W. Kampmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **283**, 123 (1956).
- <sup>17)</sup> K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. **416**, 12 (1975).
- <sup>18)</sup> C. H. Dungan und I. R. van Wazer, Compilation of Reported <sup>19</sup>F NMR Chemical Shifts, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1970.
- <sup>19)</sup> J. H. Simons, Fluorine Chemistry II, Academic Press, New York 1954.

[71/84]