

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

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 CF_3SeF_3 mit flüssigem Fluor bzw. AgF_2 führt zu CF_3SeF_5 , das thermisch in CF_4 sowie SeF_4 zerfällt und mit H_2O zu CF_4 und SeOF_2 hydrolysiert. Durch Addition von ClF an CF_3SeF_3 entsteht $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$, das sich hauptsächlich zu CF_3Cl und SeF_4 zersetzt. Die Hydrolyse liefert analog CF_3Cl und SeOF_2 . Mit wäßr., gesättigter 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. HClO_4 erhalten wird. Sie läßt sich in wäßriger Lösung bis zu 90% anreichern und zerfällt bei weiterem Konzentrieren spontan zu CF_4 , COF_2 und 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

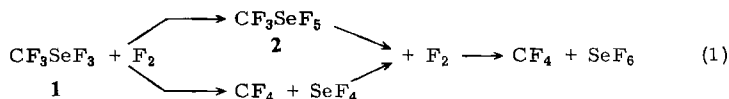
Fluorination of CF_3SeF_3 with liquid F_2 or AgF_2 leads to CF_3SeF_5 , which decomposes to CF_4 and SeF_4 . With water CF_4 and SeOF_2 are formed. Addition of ClF to CF_3SeF_3 gives $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$, which splits mainly into CF_3Cl and SeF_4 . Hydrolysis provides analogously CF_3Cl and SeOF_2 . A neutral concentrated solution of 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% HClO_4 . The aqueous solution can be concentrated up to 90%, but above this concentration spontaneous decomposition to CF_4 , COF_2 , and 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 Se^{VI} lediglich die von Lau und Passmore¹⁾ 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, Trifluormethanselenonsäure durch Oxidation von $\text{CF}_3\text{Se(O)OH}$ mit 100proz. H_2O_2 bzw. rauchender HNO_3 herzustellen²⁾, 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.

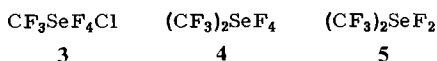
Nachdem Vorversuche gezeigt haben, daß CF_3SeF_3 (1) mit gasförmigem F_2 bzw. ClF auch bei tiefen Temperaturen zu CF_4 und SeF_6 bzw. SeF_5Cl reagieren, wurden die Fluorierungen in der Flüssigphase durchgeführt. Nachweisbare Mengen CF_3SeF_5 (2) bilden sich bei der Umsetzung von 1 mit flüssigem F_2 bei -196°C . Mit Hilfe der

Codestillationstechnik³⁾ läßt sich **2** von den Hauptprodukten CF_4 , SeF_6 und SeF_4 abtrennen und charakterisieren. Die hierbei erzielten Ausbeuten betragen ca. 4%, bezogen auf eingesetztes CF_3SeF_3 . Das Auftreten von SeF_4 läßt darauf schließen, daß unter diesen Reaktionsbedingungen auch eine Spaltung der C – Se-Bindung in CF_3SeF_3 durch F_2 erfolgt, die zu CF_4 und SeF_4 führt. Gleichung (1) veranschaulicht die möglicherweise ablaufenden Reaktionen.



Eine Verfahrensvereinfachung stellt die Fluorierung von **1** mit AgF_2 bei 65 – 70°C in einem Strömungsreaktor dar. Obwohl auch hier die Ausbeuten nur 2 – 4% betragen, ist dieses Verfahren der Fluorierung mit F_2 vorzuziehen, da das erhaltene Reaktionsgemisch außer überschüssigem **1** nur noch wenig SeF_6 und kaum SeF_4 enthält und sich somit leichter auftrennen läßt. Das zurückgewonnene **1** kann mehrfach eingesetzt werden, und man erhält somit CF_3SeF_3 in präparativen Mengen.

Beim Aufwärmen eines stöchiometrischen Gemisches von CF_3SeF_3 (**1**) und ClF von – 196 auf – 105°C innerhalb von 12 h entstehen neben $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$ (**3**), SeF_5Cl auch noch die Produkte CF_4 , CF_3Cl , Cl_2 sowie SeF_6 , die sich leicht vom **3**/ SeF_5Cl -Gemisch abtrennen lassen. Durch Einhaltung einer oberen Druckgrenze von 200 mbar während der Synthese wird die Bildung von SeF_5Cl , das sich kaum von **3** trennen läßt, vermieden, und man erhält **3** in ca. 20% Ausbeute.



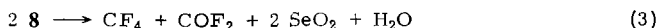
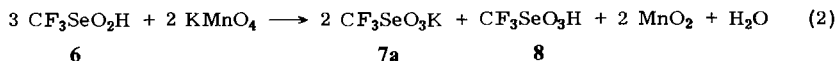
Erste gesicherte Hinweise auf die Existenz von $(\text{CF}_3)_2\text{SeF}_4$ (**4**) werden durch die Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{SeF}_2$ (**5**) mit flüssigem F_2 bei 77 K (100 h) erhalten. Die mittels Codestillation aus dem Reaktionsgemisch abgetrennten geringen Mengen an **4** werden mittels eines Quadrupolmassenspektrometers charakterisiert. Infolge geringer Ausbeuten und einer ausgeprägten Zerfallsneigung zu CF_4 und CF_3SeF_3 (**1**) beim Aufwärmen auf 20°C konnten weitere Charakterisierungen für **4** nicht erbracht werden. Bei 60°C zersetzen sich CF_3SeF_5 (**2**) bzw. $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$ (**3**) innerhalb einer Stunde vollständig zu CF_4 bzw. CF_3Cl und SeF_4 . Zusätzlich entsteht bei der Pyrolyse von **3** auch noch CF_4 und vermutlich SeF_3Cl , das hierbei nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte.

Die unter schonenden Bedingungen an angefeuchtetem KF im NMR-Röhrchen verfolgte Hydrolyse von CF_3SeF_5 (**2**) erfolgt langsam bei 20°C unter Bildung von CF_4 und 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 CF_4 und SeOF_2 rascher als die Hydrolyse zu $\text{CF}_3\text{SeO}_2\text{F}$.

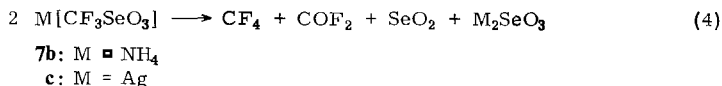
Analog verhält sich auch $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$ (**3**) gegenüber H_2O . Es hydrolysiert oberhalb 0°C hauptsächlich zu CF_4 und wahrscheinlich SeOFCl . Daneben treten aber auch CF_3Cl und SeOF_2 auf. Auch hier entsteht vermutlich primär $\text{CF}_3\text{Se}(\text{O})\text{F}_2\text{Cl}$, das in CF_4 und SeOFCl sowie in untergeordnetem Maße zu CF_3Cl und 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. HClO_3 , 30proz. H_2O_2 und F_2 in wäßriger Lösung bei 0°C erfolglos blieben, gelang die Darstellung von Trifluormethanselenonsäure (**8**) aus **6** und einer kaltgesättigten neutralen KMnO_4 -Lösung in einem wäßrigen Medium gemäß (2).



$\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{K}$ (**7a**) wird nach Neutralisation des Filtrats mit KOH durch Einengen gewonnen. Die Umsetzung mit 74proz. HClO_4 liefert neben **8** unlösliches KClO_4 . 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_3 bzw. Ag_2O entstehen $[\text{NH}_4][\text{CF}_3\text{SeO}_3]$ (**7b**) bzw. $\text{Ag}[\text{CF}_3\text{SeO}_3]$ (**7c**) die ebenso wie das Kaliumsalz gut wasserlöslich sind. Die Umsetzung mit HgO liefert ein blaßgelbes, unlösliches Produkt der ungefähren Zusammensetzung $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{HgOH}$. Beim Erhitzen zersetzen sich die Salze explosionsartig gemäß (4).



Die Zersetzungstemperaturen betragen für M = K 290, NH_4 230, Ag 210 und Hg 165°C . Zusätzlich beobachtet man beim NH_4 -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 KI kein 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 $\text{CF}_3\text{Se}^{\text{VI}}$ -Verbindungen

In Tab. 1 werden Schmp., Sdp., ΔH , ΔS und Dichte angegeben. Die gemessenen Dampfdrücke von CF_3SeF_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**, SeF_6 , **3** und SeF_5Cl zeigen eine brauchbare Übereinstimmung und unterscheiden sich deutlich von denen des SeF_4 und CF_3SeF_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 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}F -, ^{77}Se - und ^{13}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}F -, ^{77}Se -NMR- und $^2J(^{77}\text{Se-F})$ -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 $\text{CF}_3\text{Se}^{\text{I,II,IV-Verbindungen}}$ ⁴⁾.

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

Substanz	D (g/cm^3)	Schmp. ($^\circ\text{C}$)	Sdp. ($^\circ\text{C}$)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
CF_3SeF_5 (2)	2.0 ± 0.15	-76.5 ± 2	8.5 ± 2	26.5 ± 1.5	94.3 ± 5
SeF_6	$1.93^5)$	$-34.6^6)$	$-45.7^a) 5)$	$27.6^6)$	$121.8^6)$
$\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$ (3)	2.5 ± 0.15	-88.0 ± 2	43.5 ± 2	32.5 ± 1.5	102.7 ± 5
$\text{SeF}_3\text{Cl}^{7)}$	—	-19.0	4.5	26.0	93.6
CF_3SeF_3 (1)	2.7 ± 0.15	26.0 ± 1	(103 ± 4^b)	$53.5 \pm 3^a)$	$142 \pm 10^a)$
SeF_4	$2.77^8)$	$-9.5^9)$	$101.0^9)$	$47.0^9)$	$125.4^9)$

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

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

	CF_3SeF_5 (2)	$\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}^{b)}$ (3)	$\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{K}^a)$ (7a)	$\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}^a)$ (8)
$\delta(\text{CF}_3)$	-51.2 (quint von d)	-51.9 (quint)	-69.3 (s)	-69.0 (s)
$\delta\text{F}[\text{SeF}_{4(e)}]$	$+29.8$ (dq)	$+97.1$ (q)	—	—
$\delta\text{F}[\text{SeF}_{(a)}]$	$+63.8$ (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)
$^3J_{\text{CF}_3\text{SeF}_{4(e)}}$	23.7	25.2	—	—
$^3J_{\text{CF}_3\text{SeF}_{(a)}}$	3.1	—	—	—
$^2J_{\text{SeF}_{4(e)}\text{SeF}_{(a)}}$	184.1	—	—	—
$^1J_{^{77}\text{SeF}_{4(e)}}$	1322	1177	—	—
$^1J_{^{77}\text{SeF}_{(a)}}$	1311	—	—	—
$^2J_{^{77}\text{SeCF}_3}$	381	389	129.2	134.0
$^2J_{^{13}\text{CSeF}_{4(e)}}$	32.9	37.1	—	—
$^1J_{^{13}\text{CF}_3}$	352.9	353.4	352.5	~ 330

a) Ca. 60% in Wasser. — b) Meßtemperatur -30°C .

Die Absorptionen bzw. Streuungen der Schwingungsspektren von $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{F, Cl}$) und $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}$ können unter Zuhilfenahme von Raman-Polarisationsmessungen und durch Vergleiche mit Zuordnungen ähnlicher Verbindungen wie $\text{SeF}_6^{10)}$, $\text{SeF}_5\text{Cl}^{11)}$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{SeF}_4\text{Cl}^{1)}$ und $\text{F}_3\text{SeOF}^{12)}$ zugeordnet werden. Auf der Basis einer lokalen C_{4v} -Symmetrie am Selenatom sind für CF_3SeF_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 CF_3SeF_5 und $\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$ (in cm^{-1})

Rasse	Schwingung	CF_3SeF_5 (2)		$\text{CF}_3\text{SeF}_4\text{Cl}$ (3)	
		IR	Ra (295 K)	IR	Ra (295 K)
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)
	$\nu_s[\text{SeF}_{4(e)}]$	628 (w)	623 (vs, p)	607 (m)	601 (vs, p)
	$\delta_s[\text{SeF}_{4(e)}]^{a)}$	438 (m)	436 (w, p)	455 (s)	454 (w, p)
B_1	$\nu_s[\text{SeF}_{4(e)}]^{b)}$	—	[557 (w, dp)]	—	[555 (w, dp)]
	$\delta_{as}[\text{SeF}_{4(e)}]^{b)}$	—	—	—	—
B_2	$\delta_s[\text{SeF}_{4(e)}]^{c)}$	—	378 (w, dp)	—	[366 (w, ?)]
E	$\nu_{as}[\text{SeF}_{4(e)}]$	728 (vs)	[735 (w, ?)]	692 (vs)	—
	$\delta(\text{R} - \text{SeF}_4\text{X})$	—	170 (w, dp)	—	146 (w, dp)
	$\delta[\text{X}_a - \text{SeF}_{4(e)}]$	420 (w)	—	—	[235 (vw, ?)]
	$\delta_{as}[\text{SeF}_{4(e)}]^{c)}$	—	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 cm^{-1})

Rasse	Schwingung	$\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}$ aq. (C_{3v})	
		IR	Ra
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)
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 anzuzüchten, in der in Abb. 1 schematisch wiedergegebenen Metallhochvakuumapparatur aus Edelstahl bzw. Monelmetall, welche zur Trennung leichtflüchtiger Substanzen mit einer Codestillationsvorrichtung nach Cady und Siegwarth⁴⁾ 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°C in Metallfallen aufgefangen werden.

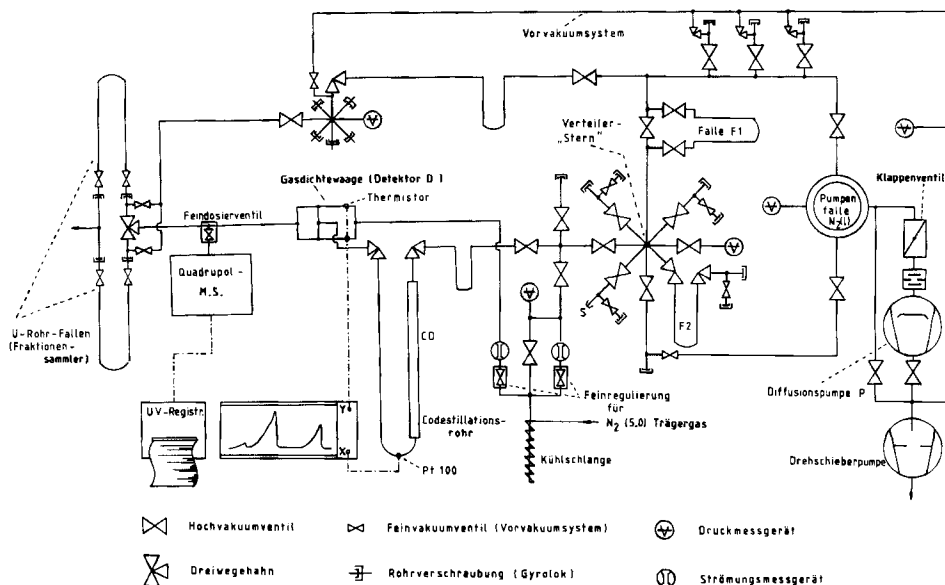


Abb. 1. Schema der Metallhochvakuumapparatur mit Codestillationsvorrichtung

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 nm ; Flüssigkeiten und Feststoffe in Schmelzpunktkapillaren (bei Feststoffen nicht abgeschmolzen); Coderg T 800. — **NMR-Spektren:** ^{19}F , ^{77}Se : externe Locksubstanz C_6D_6 , δ -Werte bezogen auf CFCl_3 bzw. CH_3SeCH_3 . ^{13}C : externe Locksubstanz CD_3COCD_3 , δ -Werte bezogen auf TMS; Tieftemperaturmessungen allgemein mit CD_3COCD_3 als Locksubstanz. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Reinsubstanzen ohne Lösungsmittel untersucht; positive δ -Werte entsprechen einer Tieffeldverschiebung; Bruker WM 250. — **Massenspektren** wurden mit hoher 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 SeO_2 ($\pm \approx 2\%$) für $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}$ nach Zersetzung und für CF_3SeF_3 nach Thermolyse zu SeF_4 , das durch Hydrolyse in SeO_2 umgewandelt wurde.

Ausgangssubstanzen: Hochreines Fluor wurde durch Absorption an K_3NiF_6 und anschließende Desorption nach Asprey¹³ gewonnen. — CF_3SeF_3 (1) wurde durch Umsetzung von $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}$ (6) mit einem zweifachen Überschuß an SF_4 in einem Edelstahldruckreaktor bei 20°C dargestellt¹⁴. — 6 wurde durch Oxidation von $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$ mit konz. HNO_3 gewonnen². — $\text{CF}_3\text{Se}_2\text{CF}_3$ (5) wurde nach Lau und Passmore¹ durch Reaktion von 1 mit ClF erhalten.

(Trifluormethyl)selenpentafluorid (2)

a) Etwa 1.3 g (6 mmol) CF_3SeF_3 (**1**) werden möglichst gleichmäßig auf die Wandung einer Metallfalle (F 2 in Abb. 1) kondensiert und bei -196°C mit einem 5fachen molaren Überschuß von vorsichtig hinzukondensiertem, gereinigtem Fluor (flüssig bei -196°C , p ca. 300 Torr) während 10 h umgesetzt. Die Auftrennung des Reaktionsgemisches, bestehend aus CF_4 , SeF_6 , CF_3SeF_5 (**2**), SeF_4 und unumgesetztem Ausgangsmaterial, erfolgt nach Entfernen des überschüssigen Fluors (durch Abpumpen bei -196°C über einen Aktivkohle-Reaktor zur Umwandlung von F_2 in inertes CF_4) mit Hilfe der Codestillation. Ausb. 0.058 g (4%)*.

b) Durch einen auf 65°C temperierten, mit ca. 30 g AgF_2 beschickten Edeldstahldurchflußreaktor, welcher das Reaktionsmaterial zwischen zwei Sintermetallscheiben enthält, wird **1** aus einem eisgekühlten Vorratsgefäß in eine auf -196°C gekühlte Edeldstahlfalle kondensiert. Hierbei beträgt der I-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°C .

MS (80 eV): $m/e = 175$, SeF_5^+ (0.6%); 156, SeF_4^+ (0.4); 137, SeF_3^+ (8.7); 118, SeF_2^+ (5.7); 99, SeF^+ (5.3); 80, Se^+ (6.8); 69, CF_3^+ (100.0); 50, CF_2^+ (8.1); 31, 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

CF_8Se (243.0) Ber. C 4.9 Se 32.5 Gef. C 5.0 Se 31.6 Molmasse 244.6 ± 4 (nach Regnault)

(Trifluormethyl)selenetetrafluoridchlorid (3): In einem 1.25-l-Edeldstahlreaktor werden zu 0.82 g (4.0 mmol) CF_3SeF_3 (**1**) etwa 0.2 g (4.0 mmol) 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°C kalten Dewargefäßes aufgewärmt, wobei die Hauptmenge der Reaktanden bei ca. -100°C reagiert. Die Trennung des entstandenen **3** von CF_4 , CF_3Cl , Cl_2 , SeF_6 und unumgesetztem ClF erfolgt i. Vak. bei -100°C . Der verbliebene Rückstand enthält hauptsächlich **3**, das geringfügig mit SeF_5Cl , SeF_4 und unumgesetztem **1** verunreinigt ist. Mittels Codestillation wird das gewünschte **3** abgetrennt. Ausb. 0.21 g (20%), Schmp. -88°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, CF_3SeCl^+ (2.3); 149, CF_3Se^+ (5.3); 137, SeF_3^+ (18.9); 134, SeFCl^+ (4.6); 118, SeF_2^+ (14.7); 115, SeCl^+ (5.8); 104, CF_3Cl^+ (1.6); 99, SeF^+ (16.4); 85, CF_2Cl^+ (5.4); 80, Se^+ (11.7); 69, CF_3^+ (100.0); 50, CF_2^+ (9.1); 35, Cl^+ (18.5); 31, 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	

CClF_7Se (259.4) Ber. C 4.6 Gef. C 4.6 Molmasse 252 ± 8 (nach Regnault)

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

Bis(trifluormethyl)selenetetrafluorid (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 F_2 sehr langsam kondensiert. Bei zu schneller Kondensation tritt augenblicklich eine heftige Reaktion unter vollständiger Umwandlung in CF_4 , SeF_6 und SeF_4 ein. Nach ca. 100 h bei -196°C wird überschüssiges F_2 entfernt, und die verbleibenden Reaktionsprodukte werden codestilliert. Im Massenspektrum wird zwischen den aufeinanderfolgenden Fraktionen von CF_3SeF_5 (**2**) und **4** ein Minimum der Signalintensitäten für CF_3^+ , Se^+ , SeF^+ , SeF_2^+ sowie 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, SeF_5^+ (1.3); 168, CF_3SeF^+ (3.4); 149, CF_3Se^+ (4.4); 137, SeF_3^+ (12.3); 118, SeF_2^+ (7.2); 99, SeF^+ (10.9); 80, Se^+ (9.0); 69, CF_3^+ (100.0); 50, 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) KMnO_4 in 500 ml Wasser versetzt, wobei sogleich unter schwacher Erwärmung Abscheidung von MnO_2 eintritt. Bis zur Entfärbung von MnO_4^- muß 48 h gerührt werden. Die überstehende Lösung wird von MnO_2 durch Zentrifugieren abgetrennt, mit Kalilauge neutralisiert (pH-Elektrode) und zur Trockne eingengt. Ausb. 36.4 g (72%). Löslichkeit in Wasser: 2 g/ml. – Zers.-P. 290°C . – IR: 1282 (w), 1196 (vs), 1133 (s), 945 (vs), 878 (s), 754 (m), 419 (s), 375 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 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. HClO_4 unter Rühren **8** freigesetzt. Das aus der eisgekühlten Lösung ausgefallene KClO_4 wird abgetrennt und je zweimal mit 3 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden auf die Hälfte ihres Volumens eingengt, eisgekühlt und nochmals ausfallendes 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) Ag_2O 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°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 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 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) 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°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 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 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⁻¹ (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⁻¹ (w).

CH₄F₃NO₃Se (214.0) Ber. C 5.6 H 1.9 N 6.5 Gef. C 5.5 H 1.9 N 6.4

Thermolyse und Hydrolyse von CF₃SeF₅ (2) und CF₃SeF₄Cl (3): Die Zersetzungen 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 ¹⁹F-NMR-Spektrum lassen sich erst bei Raumtemp. nach etwa 10 min Veränderungen erkennen. Singulett bei -64¹⁵⁾ und 54 ppm zeigen CF₄ und SeOF₂ an, wobei letzteres stark lösungsmittel- und konzentrationsabhängig ist. Die CF₄-Abspaltung ist auch IR-spektroskopisch gesichert: ν₃ = 1283, ν₄ = 632 cm⁻¹ ¹⁶⁾.

Thermolyse von 2: Die in einem 6-mm-Glasrohr abgeschmolzene Probe von 1.5 mmol **2** zeigt nach 2 h bei 60°C im ¹⁹F-NMR-Spektrum ausschließlich Singulett bei -63 und 27 ppm für CF₄ ¹⁵⁾ und SeF₄ ¹⁷⁾.

Hydrolyse von 3: Ein 1:1-Gemisch von insgesamt 9.3 mmol **3** und SeF₅Cl wird in ein ca. 2 mm hoch mit feuchtem KF gefülltes 8-mm-Glasrohr kondensiert. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum ist selbst bei Raumtemp. nur eine Intensitätsabnahme des SeF₅Cl-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 CF₄ (-63.5 ppm ¹⁵⁾), CF₃Cl (-25.7 ppm ¹⁸⁾), SeOF₂ (ca. 40 ppm) und wahrscheinlich SeOFCI (78.3 ppm), für das bisher keine ¹⁹F-NMR-Daten in der Literatur bekannt sind, beobachtet werden. Hierbei überwiegt der Zerfall in CF₄ und SeOFCI. CF₄ und CF₃Cl wurden auch IR-spektroskopisch nachgewiesen ^{16, 19)}.

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 CF₃Cl ¹⁷⁾ und CF₄ ¹⁴⁾ etwa im Verhältnis 3:1. Der schwerflüchtige Rückstand zeigt im ¹⁹F-NMR-Spektrum ein Singulett bei ca. 26 ppm für SeF₄ ¹⁵⁾.

¹⁾ C. Lau und L. Passmore, J. Fluorine Chem. **7**, 261 (1976).

²⁾ I. W. Dale, H. J. Emeleus und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1958**, 2939.

³⁾ G. H. Cady und D. P. Siegarth, Anal. Chem. **31**, 619 (1959).

⁴⁾ W. Gombler, Habilitationsschrift, Univ. Bochum 1982.

⁵⁾ W. Klemm und P. Henkel, Z. Anorg. Allg. Chem. **207**, 73 (1932).

⁶⁾ D. M. Yost und W. H. Claussen, J. Am. Chem. Soc. **55**, 887 (1933).

⁷⁾ C. J. Schack, R. D. Wilson und J. F. Hon, Inorg. Chem. **11**, 208 (1972).

⁸⁾ E. B. R. Prideaux und C. B. Cox, J. Chem. Soc. **1928**, 1606.

⁹⁾ R. D. Peacock, J. Chem. Soc. **1953**, 3617.

¹⁰⁾ J. Gaunt, Trans. Faraday Soc. **49**, 1122 (1953).

¹¹⁾ K. O. Christe, C. J. Schack und E. C. Curtis, Inorg. Chem. **11**, 583 (1972).

¹²⁾ K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. **399**, 87 (1973).

¹³⁾ L. B. Asprey, J. Fluorine Chem. **7**, 359 (1976).

¹⁴⁾ H. Willner, Privatmitteilung.

¹⁵⁾ E. L. Muetterties und W. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1084 (1959).

¹⁶⁾ J. Goubeau, W. Bues und F. W. Kampmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **283**, 123 (1956).

¹⁷⁾ K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. **416**, 12 (1975).

¹⁸⁾ C. H. Dungan und I. R. van Wazer, Compilation of Reported ¹⁹F NMR Chemical Shifts, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1970.

¹⁹⁾ J. H. Simons, Fluorine Chemistry II, Academic Press, New York 1954.