

Perfluororganochalkogensäuren in hohen Oxidationsstufen

Roland Boese^a, Alois Haas^{*b}, Silke Herkt^b und Michael Pryka^b

Fachbereich Chemie der Universität Essen – Gesamthochschule –^a,
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum^b,
D-44780 Bochum

Eingegangen am 29. August 1994

Key Words: Perfluoroethylselenic acid, -salts, -esters / Bis(pentafluorophenyl)tellurium(IV) acid, mixed anhydrides, -tellurium(VI) oxide, -tetrakis(trifluoromethylsulfonate), -dihydroxybis(trifluoromethylsulfonate) / Pentafluorophenyltellurium(IV) oxoacid

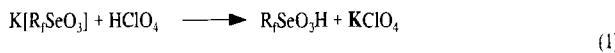
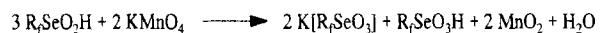
Perfluororganochalcogenic Acids in Higher Oxidation States

Pentafluoroethylseleninic acid is oxidized by KMnO_4 in slightly alkaline aqueous solution to give $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{SeO}_3]$. With HClO_4 the salt is converted into the free acid. Neutralisation of $\text{C}_2\text{F}_5\text{SeO}_3\text{H}$ with NaOH , Ag_2O , $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ provides the corresponding salts. The ethyl ester is made from $\text{Ag}[\text{C}_2\text{F}_5\text{SeO}_3]$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$. Oxidation of $\text{C}_6\text{F}_5\text{TeC}_6\text{F}_5$ with concd. HNO_3 yields $\text{C}_6\text{F}_5\text{Te}(\text{OH})\text{ONO}_2$ which on controlled hydrolyses gives $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OH})_2$. Strong acids like HClO_4 or H_2SO_4 form mixed anhydrides like $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OH})\text{ClO}_4$ or $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OH})\text{OS}(\text{O})_2\text{OTe}(\text{OH})(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. For the latter compound a cyclic or noncyclic polycondensate form cannot be

ruled out. Acidic 35% H_2O_2 solution oxidizes $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OH})_2$ at 40°C (48 h) to give $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeO}_2$. This anhydride dissolves only in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ forming $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4$. It is soluble in CH_3CN and reacts in solution with water to yield $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OH})_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$. Oxidation of $\text{C}_6\text{F}_5\text{TeTeC}_6\text{F}_5$ with concd. HNO_3 provides oligomeric $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Te}(\text{O})\text{OH})_x]$ which still contains some HNO_3 . A single-crystal X-ray structure determination carried out on $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}][\text{C}_2\text{F}_5\text{SeO}_3]$ shows convincingly that the central selenium atom is coordinated by three equivalent oxygen atoms with $d(\text{Se}-\text{O}) = 1.614(3)$ Å, proving that Se has the oxidation state VI.

Die Chemie organo- und perfluororganosubstituierter Sauerstoffsäuren der Chalkogene ist nur im Fall des Schwefels gut untersucht. Eine große Anzahl verschieden substituierter Sulfosäuren ist mittlerweile zugänglich und nicht zuletzt aufgrund der enormen Säurestärke von technischer Bedeutung. Ein völlig anderes Bild bieten die Schwefelhomologen Selen und Tellur.

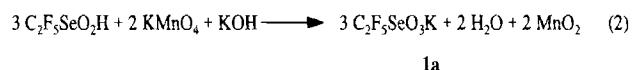
Die ersten Perfluororganoselen(VI)-Säuren sind durch Oxidation von $\text{R}_f\text{SeO}_2\text{H}$ mit KMnO_4 in wäßriger Lösung synthetisiert worden. Die freie Säure ist aus dem Kaliumsalz durch Umsetzung mit 74proz. HClO_4 erhältlich, entsprechend Gl. (1).



$\text{R}_f = \text{CF}_3^{[1]}, \text{C}_6\text{F}_5^{[2]}$

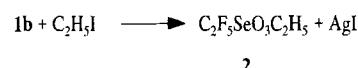
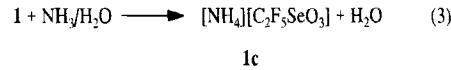
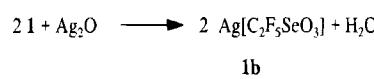
Hinsichtlich ihrer Stabilität und auch Reaktivität unterscheiden sich beide Selenonsäuren so maßgeblich voneinander, daß von der Pentafluorphenyl-substituierten Verbindung ein Anhydrid ohne Probleme isolierbar ist, während hoch konzentrierte Lösungen von $\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{H}$ (>90%) zum explosiven Zerfall neigen^[1,2]. Um mehr Informationen über diese Klasse von Verbindungen zu erhalten, oxidierten wir $\text{C}_2\text{F}_5\text{SeO}_2\text{H}$ – dargestellt durch Umsetzung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{SeSeC}_2\text{F}_5$ mit $\text{HNO}_3^{[3,4]}$ – durch KMnO_4 , wie oben beschrieben. Überraschenderweise bildet sich hierbei jedoch, neben

dem erwarteten Produkt $\text{C}_2\text{F}_5\text{SeO}_3\text{K}$ (**1a**), bis zu 30% $\text{K}[\text{CF}_3\text{CO}_2]$. Wird die Reaktion bei einem durch Zugabe stöchiometrischer Mengen KOH realisierten pH-Wert von ca. 3.5 durchgeführt, so reduziert sich die Bildung von $\text{K}[\text{CF}_3\text{CO}_2]$ auf Mengen <3% [Gl. (2)].



Freie Säure, $\text{C}_2\text{F}_5\text{SeO}_3\text{H}$ (**1**), läßt sich analog der schon erwähnten Umsetzung mit 74proz. HClO_4 aus **1a** gewinnen.

Die Salze dieser Säure entstehen durch Neutralisation; die Esterbildung erfolgt durch Umsetzung des Silbersalzes mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ [Gl. (3)].



Überzeugende Hinweise, daß es sich bei der hier zu diskutierenden Substanzklasse tatsächlich um Perfluororganoselen-säuren in der Oxidationsstufe VI am Zentralatom handelt, lieferten bis zu diesem Zeitpunkt vor allem $^{77}\text{Se-NMR}$ -

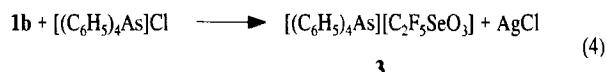
Verschiebungen der Produkte. Der Selen-Kern reagiert mit einem Shift von ca. 200 ppm zu höherem Feld (Tab. 1) auf die durch die Oxidation hervorgerufene Veränderung der Elektronenhülle. Auffallend ist vor allem auch die Verdopplung der $^2J(\text{Se}, \text{F})$ -Kopplungskonstanten nach der Oxidation der Selen(IV)-Verbindungen.

Tab. 1. ^{77}Se -NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten Perfluororgano-substituierter Selensäuren

Se(IV)	$\delta(^{77}\text{Se})$	$^2J(\text{Se}, \text{F})$	Se(VI)	$\delta(^{77}\text{Se})$	$^2J(\text{Se}, \text{F})$
$\text{CF}_3\text{Se}(\text{O})\text{OH}$ ^[5]	1231	50.0	$\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{K}$ ^[1]	1021.5	129.2
$\text{C}_2\text{F}_5\text{Se}(\text{O})\text{OH}$	1227	36.6	$\text{C}_2\text{F}_5\text{SeO}_3\text{K}$	1030	109.9
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Se}(\text{O})\text{OH}$ ^[6]	1208	—	$\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_3\text{H}$ ^[2]	1030	—
			$\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_3\text{H}$ ^[2]	1003	—

Verbleibende Zweifel an der Sechswertigkeit des Zentralatoms werden durch die sich anbietende Möglichkeit der Bildung einer Peroxoseleninsäure der Form $\text{R}_n\text{Se}(\text{O})\text{OOH}$ hervorgerufen. Syper und Mlochowsky beschreiben die Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{O})\text{OOH}$ durch Oxidation von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{H}$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Se})_2$ mit 30proz. H_2O_2 -Lösung bei 0°C^[7]. Eine Umsetzung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{SeO}_2\text{H}$ bzw. $\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_2\text{H}$ mit stöchiometrischen Mengen 30proz. H_2O_2 -Lösung bei Raumtemp. läßt sich ^{19}F -NMR-spektroskopisch gut verfolgen und führt nach 7 bis 10 Tagen zu den schon unter Gl. (1) und (2) beschriebenen Produkten. Im Falle der Pentafluorethyl-substituierten Säure lassen sich wieder größere Anteile $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ nachweisen.

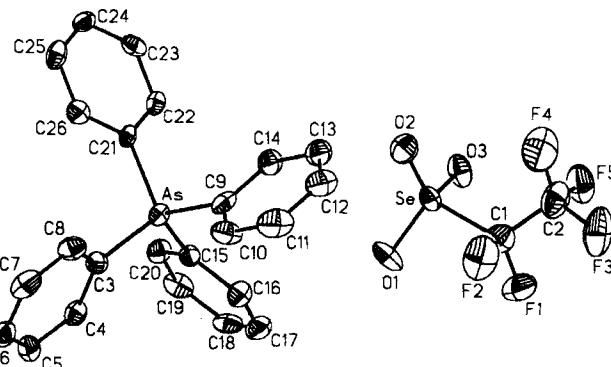
Mit der Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse am Tetraphenylarsoniumsalz von **1**, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_3]$ (**3**), läßt sich letztlich zweifelsfrei zeigen, daß es sich tatsächlich um eine Selen(VI)-Verbindung handelt. **3** ist durch Umsetzen von **1b** mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}] \text{Cl}$ in CH_3CN bei 35°C erhältlich und läßt sich aus diesem Solvens kristallisieren [Gl. (4)].



Das Arsoniumsalz (**3**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$. Aufgrund der hohen thermischen Bewegung konnte die C_2F_5 -Gruppe bei Raumtemperatur nicht anisotrop verfeinert werden. Diese Problematik ließ sich jedoch durch eine Tieftemperaturmessung bei 110 K beheben. Das Selen ist von drei äquivalenten Sauerstoff-Atomen umgeben, deren mittlerer Bindungsabstand bei 1.614(3) Å, und damit genau im erwarteten Bereich von 1.56 Å bis 1.66 Å liegt^[8].

Der zu beobachtende Anstieg in der Säurestärke von wäßrigen Lösungen beim Wechsel von organo- zu perfluororganosubstituierten Oxosäuren wird auch bei den Selensäuren gefunden^[9,10,11]. Obwohl es zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich ist, exakte pK_s -Werte anzugeben, liefert die Halbneutralisationsmethode unter Berücksichtigung der Henderson-Hasselbach-Gleichung genügend gute Werte, um diesen Trend zu belegen; es zeigt sich dabei ein Anstieg der Säurestärke von R zu R_f und Se^{IV} zu Se^{VI} .

Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall; Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] des Anions^[a]; die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen



^[a] Se–O1 161.2(4), Se–O2 161.2(4), Se–O3 161.7(4), Se–C1 200.9(6), F1–C1 135.5(7), F2–C1 135.3(7), F3–C2 133.6(8), F4–C2 130.9(9), F5–C2 133.5(8), C1–C2 152.6(9); O1–Se–O2 114.8(2), O1–Se–O3 114.3(2), O2–Se–O3 115.2(2), O1–Se–C1 101.4(2), O2–Se–C1 104.7(2), O3–Se–C1 104.1(2), Se–C1–F1 108.6(4), Se–C1–F2 108.1(4), F1–C1–F2 108.9(5), Se–C1–C2 117.0(4), F1–C1–C2 106.5(5), F2–C1–C2 107.5(5), F3–C2–F4 111.7(5), F3–C2–F5 106.3(5), F4–C2–F5 108.0(6), F3–C2–C1 110.5(6), F4–C2–C1 109.9(5), F5–C2–C1 110.4(5).

Es ist zu beobachten, daß die hier beschriebenen Selensäuren ein erhebliches Oxidationsvermögen aufweisen, so daß schon beim Verreiben mit KBr spontan elementares Brom entsteht. Der Versuch, diese Eigenschaften mittels cyclischer Voltammetrie quantitativ zu erfassen, scheitert beim Durchlaufen der Spannung aufgrund von permanenter Zersetzung der Säuren unter Ausfällung roten Selens. Aus den hier vorliegenden qualitativen Informationen kann jedoch geschlossen werden, daß die Perfluororganoselensäuren den Erwartungen am Gruppenverhalten von Oxo-säuren voll entsprechen: Das Oxidationsvermögen wächst und die Säurestärke sinkt beim Übergang von $\text{R}_f\text{SO}_n\text{H}$ zu $\text{R}_f\text{SeO}_n\text{H}$ ($n = 2, 3$).

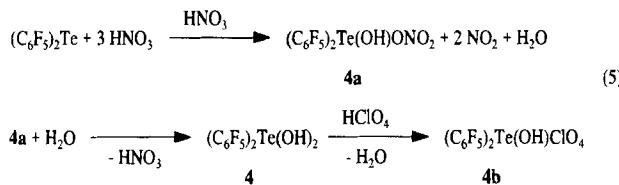
Ein umfassender Vergleich chemischer und physikalischer Eigenschaften Perfluororgano-substituierter Chalkogensäuren macht das Einbeziehen entsprechender Tellurdeivate erforderlich. Der bis zu diesem Zeitpunkt einzige Hinweis auf eine solche Verbindungsklasse ist die von Naumann und Mitarbeitern^[12] erhaltene Tris(trifluormethyl)tellur(IV)-Säure der Form $(\text{CF}_3)_3\text{TeOH}$, welche jedoch oberhalb von 0°C unter CF_3H -Abspaltung zum bereits bekannten $(\text{CF}_3)_2\text{TeO}^{[13]}$ reagiert.

Mit Rücksicht auf unsere Erfahrungen bei der Oxidation von Perfluororganoselen-Verbindungen, wählten wir zur Synthese der Telluroxosäuren C_6F_5 -substituierte Ausgangsmaterialien wie $\text{C}_6\text{F}_5\text{TeC}_6\text{F}_5$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{TeTeC}_6\text{F}_5$.

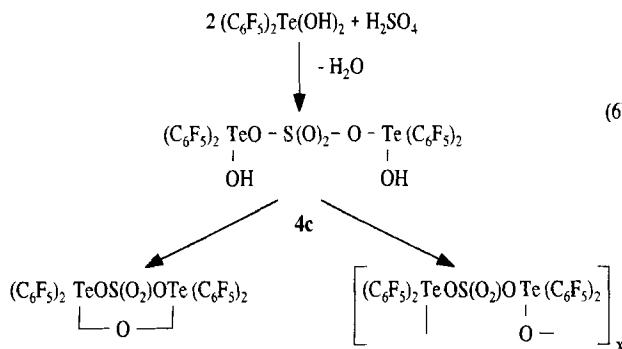
Die Oxidation von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}$ mit konz. HNO_3 bei 20°C liefert nach 3 h eine farblose, amorphe Substanz der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OH})\text{NO}_3$ (**4a**). Sie ist begrenzt in CHCl_3 löslich und neigt mit Solventien wie CH_3CN und $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ zur Adduktbildung. Auch nach mehrstündigem Erhitzen bei 50°C i. Vak. läßt sie sich vollständig reisolieren. Das Infrarotspektrum von **4a** läßt deutlich erkennen, daß die Bindung der Nitrat-Gruppe an das Zentralatom stark kovalenten Charakter besitzt. Die typische, bei 1390

cm^{-1} erscheinende, antisymmetrische Strettschwingung des freien Nitrat-Ions^[14] splittet aufgrund der Symmetrierniedrigung von $D_{3\text{h}}$ zu $C_{2\text{v}}$ in zwei Banden, eine bei höherer Wellenzahl (1557 cm^{-1}) und eine bei niedrigerer Wellenzahl (1254 cm^{-1}) erscheinende, auf.

Die Verbindung **4a** besitzt den Charakter eines gemischten Säureanhydris, da ihre Hydrolyse $(C_6F_5)_2Te(OH)_2$ (**4**), d.h. die erste stabile perfluororganosubstituierte Telluroxosäure sowie Salpetersäure liefert [Gl. (5)].



Die Säure **4** löst sich in wäßriger HClO_4 beim Erwärmen auf 60°C. Durch langsames Kühlen auf 20°C kristallisiert $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OH})\text{ClO}_4$ (**4b**) in langen dünnen Nadeln aus. Die gleiche Reaktion in konz. H_2SO_4 durchgeführt, liefert ein pulverförmiges Produkt, in welchem das Sulfat-Ion Brückenfunktion zwischen zwei Tellur-Zentren einnimmt [Gl. (6)].



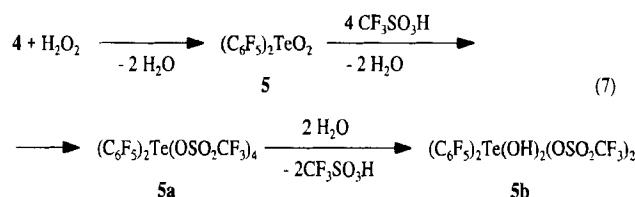
Die entsprechend resultierende Erniedrigung der ursprünglichen T_d -Symmetrie des freien Sulfat-Ions auf C_{2v} in Brückensymmetrie [15] lässt sich im Infrarotspektrum des Produktes beobachten. Letztlich konnte jedoch nicht geklärt werden, ob es sich bei der Substanz um das Sulfat 4c oder etwa sein cyclisches resp. acyclisches Polykondensat handelt.

Versuche, Salze durch Neutralisation von 4 mit verdünnten Basen wie KOH, RbOH oder CsOH bei 20°C zu erhalten, schlugen fehl. Offensichtlich ist die Te-C-Bindung nicht stabil gegen den nucleophilen Angriff der Hydroxyl-Ionen, so daß bei der Reaktion nur Polytellurate isoliert werden können.

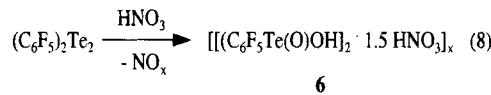
Angesäuerte 35proz. H_2O_2 -Lösung oxidiert **4** bei 40°C (48 h) zu $(C_6F_5)_2TeO_2$ (**5**), dem Anhydrid der korrespondierenden Tellur(VI)säure. Diese Verbindung ist vollkommen unlöslich in polaren und unpolaren organischen sowie anorganischen Solventien [Gl. (7)].

Löslich ist **5** hingegen in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ bei 20°C (Inertgas-Atmosphäre) und bildet beim Entfernen überschüssig zugesetzter Sulfonsäure $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4$ (**5a**). In Aceto-

nitril löst sich **5a** spontan; Spuren von Wasser führen jedoch unter partieller Hydrolyse zur Verbindung **5b**.



Monosubstituierte Telluroxosäure wird durch Umsatz von $(C_6F_5)_2Te_2$ mit konz. HNO_3 bei $20^\circ C$ (1 h) als farblose Verbindung der Form $[C_6F_5Te(O)OH]_x \cdot y HNO_3$ (**6**) erhalten, wobei das Verhältnis $x:y$ sehr genau 4:3 beträgt. Es handelt sich um eine in polaren und unpolaren organischen sowie anorganischen Lösemitteln nahezu unlösliche Substanz [Gl. (8)].



Dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. S. H. dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ein gewährtes Graduierten-Stipendium.

Experimenteller Teil

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen mit hinreichendem Dampfdruck werden in einer Standard-Apparatur mit Young-Ventilen, Feststoffe zum Teil in einer Glove-Box (Firma M. Braun GmbH, München) gehandhabt. Lösemittel wurden nach entsprechenden Literaturmethoden getrocknet. Als Inertgas diente über Sicapent getrocknetes Argon (99.994%). – IR: Geräte: Bruker IFS 85 FT und Bruker IFS 66 FT; Feststoffe: KBr- oder RbCl-Preßlinge; Flüssigkeiten: Film zwischen KBr-Platten; Messungen unterhalb 400 cm^{-1} aus Polyethylen-Preßlingen. – Raman: Gerät: Bruker IFS 66 FT mit Raman-Zusatz FRA 106 (Nd-Yag-Laser 1064 nm); Feststoffe als Pulver in abgeschmolzenen Kapillaren. – NMR: Geräte: WP 80 (^1H , ^{19}F), WM 250, AM-400 (^{13}C , ^{125}Te , ^{77}Se); Standard: CFCI₃ (^{19}F -NMR), Tetramethylsilan (^1H -NMR, ^{13}C -NMR), Dimethyltellur (^{125}Te -NMR, extern), Dimethylselen (^{77}Se -NMR, extern). – MS: Gerät: Varian MAT-CH7, 70 eV, Emission 100 μA ; chemische Ionisation: Gerät: Hewlett-Packard HP MS-Engine 5989 A; Reaktand-Gas: Methan. – Quantitative Analyse: Gerät: Elementar-Analyser, Modell 1106, der Firma Carlo Erba Strumentazione; Analysen von C, H, N unter Zusatz von V₂O₅-Katalysatoren; Analysen von F, O, Te wurden in den Mikroanalytischen Laboratorien Beller in Göttingen sowie Pascher in Remagen durchgeführt.

Die Darstellung von $(C_2F_5Se)_2Hg^{[4,16]}$, $(C_2F_5)_2Se_2^{[17]}$, $(C_6F_5)_2Hg^{[18,19]}$, $(C_6F_5)_2Te^{[20]}$, $(C_6F_5)_2Te_2^{[21]}$ erfolgten nach Literaturangaben.

Strukturbestimmung von 3^[22]: Ein Kristall der Größe 0.73 · 0.29 · 0.14 mm wurden mit einem P4 Siemens Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator) bei 110 K vermessen. Das Kristallsystem ist monoklin, die Zelldimensionen, verfeinert aus den Diffraktometerwinkeln von 50 zentrierten Reflexen im 2Θ -Bereich 20–25° ergaben $a = 10.822(3)$, $b = 9.779(3)$, $c = 23.970(9)$ Å, $\beta = 96.53(3)$ °, $V = 2520.2(16)$ Å³; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.659$ gcm³, $\mu = 2.86$ mm⁻¹. Die Datensammlung erfolgte bis $2\Theta_{\text{max.}} = 45$ ° und erbrachte 3202 unabhän-

gige Intensitäten, davon wurden 2678 als beobachtet eingestuft [$F_o \geq 4\sigma(F)$]. Eine empirische Absorptionskorrektur mit min./max. Transmission von 0.36/0.83 senkte den R_{meng} von 0.130 auf 0.046. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden und die Strukturverfeinerung nach F mit dem SHELXTL-Plus Programm paket (Vers. 4.11/V). Bei der Verfeinerung von 280 Parametern wurden anisotrope Versetzungs faktoren für alle Atome außer für Wasserstoff eingesetzt und die Phenylringe einschließlich der Wasserstoffatome als idealisierte Gruppen behandelt. $R = 0.0398$, $R_w = 0.0429$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.00158 \cdot F_o^2$, die maximale Restelektronendichte betrug $0.54 \text{ e}\AA^{-3}$ im Abstand von 1.06 \AA von Se.

Cyclische Voltammetrie: Gerät: Potentiostat PAR 11173, Universal Programmer PAR 11175, Meßzelle Metrohm E 554, XY-Schreiber BC 90 (Kipp & Zonen); Elektroden: Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff, Gegen elektrode: Silberdraht, Bezugselektrode: Silber/Silberchloridelektrode mit ges. Lithiumchlorid/Ethanol-Lösung als Innenelektrolyt und Leitsalzlösung: 0.1 M Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAPF_6)/ CH_3CN ; Scanrate: 100 mV/s , Spannungsbereich $+2.0 \text{ V}$ bis -1.0 V , Empfindlichkeit $5\mu\text{A}$, Stoffkonz.: 10^{-4} – 10^{-3} mol/l .

Titrimetrische Säurestärkebestimmung: Zur Aufnahme der zur Säurebestimmung notwendigen Titrationskurven wurde ein pH-Meter der Firma Metrohm, Modell 691, sowie eine Glasektrode der Firma Ingold, Modell 405–87, mit Standard-Elektrolyt 9811 verwandt. Es wurden 10^{-1} M Probenlösungen vorgelegt und mit 1 M NaOH (Firma Riedel-de Haén) titriert.

Pentafluorethylseleninsäure: Analog zur Darstellung von Tri-fluormethylseleninsäure^[23] werden 20.35 g (51.0 mmol) Bis(pentafluorethyl)diselenan in einem 250-ml-Carius-Rohr vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Das Carius-Rohr wird belüftet und vorsichtig etwa 80 ml konz. Salpetersäure zugesetzt. Anschließend erwärmt man den Inhalt des wieder verschlossenen Carius-Rohres auf 22°C ; die sofort einsetzende Reaktion verläuft leicht exotherm. Das Reaktionsgemisch wird 4 d bei Raumtemp. geschüttelt. Anschließend trennt man durch Kondensation vorsichtig die Stickoxide vom entstandenen Gemisch, wodurch sich die zunächst dunkelgrüne Lösung vollständig entfärbt. Das entstandene Wasser und die überschüssige konz. Salpetersäure am Rotationsverdampfer entfernt, so daß die Pentafluorethylseleninsäure als farbloser Feststoff kristallisiert. Die Säure wird i. Vak. (10^{-3} Torr) getrocknet. Ausb. 23.32 g (98%), Schmp. 93 – 95°C . – IR: $\tilde{\nu} = 2858 \text{ cm}^{-1}$ vs, 1213 sh , 1122 vs , 934 s , 884 m , 837 s , 745 s , 702 m , 631 w , 537 w . – $^{19}\text{F-NMR}$ (D_2O): $\delta = -76.1$ (q, 2 F, CF_2), -118.2 (t, 3 F, CF_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 120.8$ [t,v,q], $^{1}J(\text{C},\text{F}) = 286.1 \text{ Hz}$, 1 C , CF_3], 119.7 [q,v,t], $^{1}J(\text{C},\text{F}) = 320.0 \text{ Hz}$, $^{2}J(\text{C},\text{F}) = 41.0 \text{ Hz}$, 1 C , CF_2]. – $^{77}\text{Se-NMR}$ (D_2O): $\delta = 1226.8$ [m], $^{2}J(\text{SeF}) = 36.6 \text{ Hz}$. – MS (EI), m/z (%): 223 (30) [$\text{M}^+ + 1$], 216 (26) [$\text{C}_2\text{F}_5\text{SeO}^+$], 199 (9) [$\text{C}_2\text{F}_5\text{Se}^+$], 165 (5) [$\text{C}_2\text{F}_5\text{Se}^+$], 149 (11) [$\text{C}_2\text{F}_5\text{Se}^+$], 119 (90) [C_2F_5^+], 113 (90) [SeO_2H^+], 96 (82) [SeO^+], 69 (100) [CF_3^+]. – $\text{C}_2\text{HF}_5\text{O}_2\text{Se}$ (230.98): ber. C 10.4, H 0.4; gef. C 10.4, H 0.3.

Kaliumpentafluorethylselenonat (1a): Zu einer gerührten, wäßrigen Lösung von 15.0 g (65.0 mmol) Pentafluorethylseleninsäure werden 6.85 g (43.3 mmol) in wäßriger KOH (21.7 mmol) gelöstes Kaliumpermanganat zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Absetzen des entstandenen Braumsteins wird die überstehende klare Lösung dekantiert. Das Mangandioxid wird mit wenig Wasser gewaschen, anschließend wird wieder dekantiert. Die nur noch leicht sauer (pH 5.9) reagierende Lösung wird mit stark verdünnter KOH-Lösung vorsichtig, pH-Elektroden-kontrolliert, neutralisiert. Das Filtrat wird i. Vak. (10^{-3} Torr) bis zur Trockene eingeengt, wobei **1a** als farbloser, kristalliner Feststoff zurückbleibt. Ausb. 17.6 g (95%), Zers.-P. 294°C . – IR

(NaCl): $\tilde{\nu} = 1336 \text{ cm}^{-1}$, 1231 sh , 1129 vs , 950 vs , 868 s , 748 m , 629 w , 538 w . – $^{19}\text{F-NMR}$ (D_2O): $\delta = -76.5$ (m, 3 F, CF_3), -109.5 (m, 2 F, CF_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 119.7$ [t,v,q], $^{1}J(\text{C},\text{F}) = 286.7 \text{ Hz}$, $^{2}J(\text{C},\text{F}) = 30.0 \text{ Hz}$, 1 C , CF_3], 118.6 [q,v,t], $^{1}J(\text{C},\text{F}) = 318.5 \text{ Hz}$, $^{2}J(\text{C},\text{F}) = 42.3 \text{ Hz}$, 1 C , CF_2]. – $^{77}\text{Se-NMR}$ (D_2O): $\delta = 1030$ (m). – MS (EI), m/z (%): 199 (10) [$\text{C}_2\text{F}_5\text{Se}^+$], 180 (4) [$\text{C}_2\text{F}_4\text{Se}^+$], 149 (12) [CF_3Se^+], 130 (10) [CF_2Se^+], 119 (65) [C_2F_5^+], 111 (13) [CFSe^+], 100 (64) [C_2F_4^+], 96 (9) [SeO^+], 81 (74) [C_2F_3^+], 80 (20) [Se^+], 69 (90) [CF_3^+]. – $\text{C}_2\text{F}_5\text{KO}_3\text{Se}$ (285.07): ber. C 8.4; gef. C 8.2.

Pentafluorethylselenonsäure (1): 17.5 g (61.4 mmol) Kaliumpentafluorethylselenonat (**1a**) werden in wenig Wasser gelöst und die gut gerührte Lösung mit 12.65 g (61.4 mmol) 60proz. Perchlorsäure versetzt. Die Reaktion verläuft leicht exotherm; das entstehende Kaliumperchlorat fällt größtenteils sofort aus. Das Volumen der Lösung wird im dyn. Vak. (10^{-3} Torr) auf ca. die Hälfte eingeengt und anschließend das gesamte ausgefallene Perchlorat abfiltriert. Das Filtrat wird über P_4O_{10} im Exsikkator langsam getrocknet. Zurück bleibt die Pentafluorethylselenonsäure als Hydrat, ein farbloser, stark hygrokopischer Feststoff. Ausb. 15.23 g (97%), Schmp. 118°C . – IR (RbCl): $\tilde{\nu} = 3392 \text{ cm}^{-1}$ vs, br, 1622 w , 1335 s , 1232 sh , 1129 vs , 948 vs , 929 vs , 866 s , 747 m , 627 w , 590 vw . – $^{19}\text{F-NMR}$ (D_2O): $\delta = -77.6$ (m, 3 F, CF_3), -109.5 (m, 2 F, CF_2). – $^{77}\text{Se-NMR}$ (D_2O): $\delta = 1030$ (m). – MS (EI), m/z (%): 249 (1) [$\text{M}^+ + 1$], 215 (3) [$\text{C}_2\text{F}_5\text{SeO}^+$], 199 (5) [$\text{C}_2\text{F}_5\text{Se}^+$], 180 (6) [$\text{C}_2\text{F}_4\text{Se}^+$], 119 (80) [C_2F_5^+], 112 (60) [SeO_2^+], 100 (80) [C_2F_4^+], 96 (43) [SeO^+], 80 (28) [Se^+], 69 (100) [CF_3^+]. – $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_5\text{O}_{3.5}\text{Se}$ (255.98): ber. C 9.3, H 0.8; gef. C 9.3, H 0.7.

Silberpentafluorethylselenonat (1b): 6.0 g (24.0 mmol) Pentafluorethylselenonsäure werden in wenig Wasser gelöst und mit 2.8 g (12.0 mmol) Silber(I)oxid versetzt. Die Suspension wird eine Woche lichtgeschützt gerührt. Anschließend werden die unlöslichen Bestandteile filtriert und das Filtrat i. Vak. (10^{-3} Torr) zur Trockne eingeengt. Zurück bleibt ein farbloser, kristalliner Feststoff. Ausb. 7.7 g (90%), Zers.-P. 285°C . – IR: $\tilde{\nu} = 1335 \text{ cm}^{-1}$ vs, 1231 sh , 1125 vs , 959 vs , 929 vs , 867 s , 748 m , 628 w . – $^{19}\text{F-NMR}$ (D_2O): $\delta = -76.7$ (m, 3 F, CF_3), -109.7 (m, 2 F, CF_2). – MS (EI), m/z (%): 285 (6) [$\text{CF}_2\text{SeO}_3\text{Ag}^+$], 235 (4) [SeO_3Ag^+], 216 (6) [$\text{C}_2\text{F}_5\text{SeOH}^+$], 199 (1) [$\text{C}_2\text{F}_5\text{Se}^+$], 119 (70) [C_2F_5^+], 112 (76) [SeO_2^+], 100 (70) [C_2F_4^+], 96 (62) [SeO^+], 80 (25) [Se^+], 69 (100) [CF_3^+]. – $\text{C}_2\text{F}_5\text{AgO}_3\text{Se}$ (353.8): ber. C 6.8; gef. C 6.3.

Ammoniumpentafluorethylselenonat (1c): 5.0 g **1** werden in wenig Wasser gelöst und mit 25proz. wäßriger Ammoniaklösung pH-Elektroden-kontrolliert neutralisiert. Die Lösung wird anschließend im dyn. Vak. (10^{-3} Torr) bis zur Trockene eingeengt. **1c** bleibt als farbloser kristalliner Feststoff zurück. Ausb. 5.1 g (96%), Zers.-P. 268°C . – IR: $\tilde{\nu} = 3137 \text{ cm}^{-1}$ vs, 1412 vs , 1334 s , 1232 sh , 1170 s , 1128 vs , 948 vs , 929 s , 865 s , 747 m , 628 w . – $^{19}\text{F-NMR}$ (D_2O): $\delta = -76.4$ (m, 3 F, CF_3), -109.4 (m, 2 F, CF_2). – $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_5\text{NO}_3\text{Se}$ (264.01): ber. C 9.1, N 5.3, H 1.5; gef. C 8.1, N 5.9, H 1.5.

Pentafluorethylselenonsäure-ethylester (2): Zu einer eisgekühlten Suspension von 3.0 g (8.5 mmol) **1b** in 50 ml Chloroform wird unter Inertgas-Atmosphäre 1.4 g (9.0 mmol) Iodethan zugetropft und diese anschließend lichtgeschützt 24 h im Eisbad gerührt. Ausgefallenes Silberiodid wird mittels Umkehrfritte abgetrennt. Alle flüchtigen Bestandteile werden aus einer auf -30°C gekühlten Vorlage in eine auf -196°C gekühlten Falle kondensiert. Zurück bleibt eine sehr stark hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Ausb. 1.4 g (68%), Schmp. 7°C . – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -78.9$ (m, 3 F, CF_3), -104.1 (m, 2 F, CF_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.4$ [t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H , CH_3], 4.5 [q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 2 H , CH_2]. – MS (EI), m/z (%): 276 (1) [M^+], 216 (6) [$\text{C}_2\text{F}_5\text{SeOH}^+$], 199 (5)

$[C_2F_5Se^+]$, 180 (6) $[C_2F_4Se]$, 160 (6) $[Se_2^+]$, 119 (80) $[C_2F_5^+]$, 112 (60) $[SeO_2^+]$, 100 (80) $[C_2F_4^+]$, 45 (100) $[C_2H_5O^+]$. – $C_4H_5F_5O_3Se$ (275.03): ber. C 17.6, H 1.8; gef. C 16.9, H 1.6.

Tetraphenylarsonium-pentafluorethylselenonat (3): 0.25 g (0.71 mmol) Silberpentafluorethylselenonat werden in 10 ml wasserfreiem Acetonitril aufgeschlämmt. In diese Suspension wird portionsweise unter Rühren 0.3 g (0.71 mmol) Tetraphenylarsoniumchlorid eingetragen. Die Reaktionsmischung wird auf 35°C erwärmt, wobei die Reaktion spontan unter Fällung von Silberchlorid eingesetzt. Die Lösung wird warm vom AgCl filtriert (rückgewogenes AgCl: 0.1 g \triangleq 0.7 mmol). Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und anschließend im Exsikkator unter Normaldruck über P_4O_{10} getrocknet. **3** kristallisiert in farblosen, dünnen Nadeln und kann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Acetonitril gereinigt werden. Ausb. 0.41 g (92%), Schmp. 157°C. – IR: $\tilde{\nu} = 1580\text{ cm}^{-1}$ w, 1485 m, 1442 vs, 1329 s, 1223 vs, 1203 vs, 1150 s, 1119 vs, 1081 s, 1024 w, 997 m, 953 m, 937 vs, 854 s, 744 vs, 690 s, 622 s, 481 m, 467 vs. – ^{19}F -NMR (CD_3CN): $\delta = -76.8$ (m, 3 F, CF_3), -109.8 (m, 2 F, CF_2). – MS (EI), m/z (%): 511 (5) $[SeO_3As(C_6H_5)_4^+]$, 383 (8) $[(C_6H_5)_4As^+]$, 306 (85) $[(C_6H_5)_3As^+]$, 229 (80) $[(C_6H_5)_2As^+]$, 152 (100) $[C_6H_5As^+]$, 96 (3) $[SeO^+]$, 80 (3) $[Se^+]$, 77 (40) $[C_6H_5^+]$, 69 (17) $[CF_3^+]$, 50 (19) $[CF_2^+]$. – $C_{26}H_{20}AsF_5O_3Se$ (629.3): ber. C 49.26, H 3.2; gef. C 49.5, H 3.2.

Bis(pentafluorphenyl)tellur(IV)-säure-salpetersäure-anhydrid (4a): In einem mit Tropftrichter versehenen 100 ml-Zweihalskolben werden 10.0 g (21.7 mmol) Bis(pentafluorphenyl)ditelluran vorgelegt und unter Rühren langsam 25 ml konz. Salpetersäure zuge tropft. Die bei der spontan einsetzenden Reaktion freiwerdenden Stickoxide werden mittels einer Wasserstrahlpumpe kontinuierlich entfernt. Nach ca. 3 h ist die Reaktion beendet. **4a** wird von der überschüssigen Salpetersäure filtriert und i. Vak. (10^{-3} Torr) bei 35°C getrocknet. Die Verbindung bleibt als farbloser, pulverförmiger Feststoff zurück. Ausb. 10.6 g (91%), Schmp. 172°C. – IR (Polyethylen): $\tilde{\nu} = 374\text{ cm}^{-1}$ m, 283 m, 234 m, 214 sh, 198 sh, 139 s, 88 w, 76 w, 72 s. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3450\text{ cm}^{-1}$ m, 3150, 1639 m, 1557 sh, 1521 s, 1491 vs, 1384 m, 1282 m, 1254 m, 1147 w, 1092 s, 1007 m, 977 vs, 938 w, 920 m, 799 m, 783 w, 751 m, 732 w, 726 w, 712 m, 686 s, 614 m, 584 w, 558 w, 547 w, 491 w, 474 w. – Ra: $\tilde{\nu} = 1638\text{ cm}^{-1}$ m, 1580 w, 1490 w, 1274 w, 1096 w, 1007 m, 722 w, 682 w, 618 w, 586 s, 492 m, 411 m, 386 s, 351 m, 303 m, 282, 237 m, 207 m, 132 s, 104 s, 84 s. – ^{19}F -NMR (CD_3CN): $\delta = -125.2$ (d, 4 F, C_6F_5), -147.7 (t, 2 F, C_6F_5), -158.9 (t, 4 F, C_6F_5). – ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 102.4$ (m, 2 Cl, C_6F_5), 147.6 [d, $^1J(C,F) = 248.0\text{ Hz}$, 4 C2/6, C_6F_5], 138.4 [d, $^1J(C,F) = 257.4\text{ Hz}$, 4 C3/5, C_6F_5], 144.8 [d, $^1J(C,F) = 259.4\text{ Hz}$, 2 C4, C_6F_5]. – ^{125}Te -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 881.9$ [quint, $^3J(F,Te)$, 54.9 Hz]. – MS (EI), m/z (%): 543 (0.8) $[M^+]$, 526 (20) $[(C_6F_5)_2Te(ONO_2)^+]$, 464 (84) $[(C_6F_5)_2Te^+]$, 297 (100) $[(C_6F_5)_2Te^+]$, 167 (15) $[C_6F_5^+]$, 130 (20) $[Te^+]$. – MS (CI), m/z (%): 542 (15) $[M^+ - 1]$, 526 (29) $[(C_6F_5)_2Te(ONO_2)^+]$, 510 (10) $[(C_6F_5)_2Te(NO_2)^+]$, 464 (100) $[(C_6F_5)_2Te^+]$, 297 (100) $[(C_6F_5)_2Te^+]$, 167 (68) $[C_6F_5^+]$. – $C_{12}HF_{10}NO_4Te$ (540.73): ber. C 26.7, H 0.2, N 2.6; gef. C 26.7, H 0.2, N 2.8.

Bis(pentafluorphenyl)tellur(IV)-säure (4): In einem 100 ml-Beherglas werden 5 g (9.2 mmol) **4** in 20 ml destilliertes Wasser einge tragen. Die Suspension wird unter Rühren auf 50°C erwärmt und die Reaktion während der gesamten Zeit durch eine pH-Elektrode kontrolliert. Nach ca. 2–3 h stabilisiert sich der pH-Wert (bei konstant gehaltenem Volumen) und erreicht schließlich einen Wert von pH 1.7 bis 1.8, so daß die Reaktion als beendet angesehen werden kann. Vom unverändert erscheinenden Feststoff wird filtriert und dieser mehrmals mit wenig destilliertem Wasser gewaschen. An der

Luft getrocknet, kann **4** als farbloses Pulver erhalten werden. Ausb. 4.4 g (95%), Schmp. 162°C. – IR: $\tilde{\nu} = 3150\text{ cm}^{-1}$ m br., 1636 m, 1518 sh, 1487 sh, 1391 sh, 1277 m, 1177 sh, 1080 sh, 1010 w, 978 sh, 796 m, 755 sh, 748 m, 736 s, 715 s, 612 sh, 583 w, 484 w, 401 w. – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -131.6$ (d, 2 F, C_6F_5), -147.4 (t, 1 F, C_6F_5), -157.7 (t, 2 F, C_6F_5). – ^{125}Te -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 758.7$ [quint, $^3J(C,F) = 55.8\text{ Hz}$]. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.54$ (s). – MS (EI), m/z (%): 464 (80) $[(C_6F_5)_2Te^+]$, 297 (100) $[(C_6F_5)_2Te^+]$, 167 (20) $[C_6F_5^+]$, 130 (40) $[Te^+]$. – $C_{12}H_2F_{10}O_2Te$ (495.7): ber. C 29.1, H 0.4; gef. C 29.4, H 0.1. (Der niedrige H-Wert ist auf die schlechte Verbrennung trotz V_2O_5 -Zusatz zurückzuführen).

Bis(pentafluorphenyl)tellur(IV)-säure-perchlorsäure-anhydrid (4b): 3 g (6.1 mmol) **4** werden portionsweise und unter Rühren in 10 ml auf 100°C erwärmt, 60proz. Perchlorsäure eingetragen, wobei ein Auflösen des Feststoffs zu beobachten ist. Die Lösung wird, nach Zugabe der gesamten Menge **4**, stufenweise, über 3 h auf Raumtemp. abgekühlt, wobei die Kristallisation von langen, dünnen Nadeln einer farblosen Substanz an den Glaswänden zu beobachten ist. Die Reaktionslösung wird dekantiert und die Kristalle mit wenig Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Ausb. 2.9 g (82%), Schmp. 133°C. – IR: $\tilde{\nu} = 3579\text{ cm}^{-1}$ m, 3364 m, 1640 m, 1518 vs, 1488 vs, 1394 m, 1335 w, 1290 m, 1084 vs, 973 vs, 799 m, 756 w, 721 m, 688 m, 638 m, 619 s, 466 w, 417 w. – ^{19}F -NMR ($HClO_4/D_2O$): $\delta = -126.0$ (d, 2 F, C_6F_5), -146.2 (t, 1 F, C_6F_5), -158.2 (t, 2 F, C_6F_5). – ^{15}Te -NMR ($HClO_4/D_2O$): $\delta = 1120$ (m). – MS (EI), m/z (%): 464 (100) $[(C_6F_5)_2Te^+]$, 297 (100) $[(C_6F_5)_2Te^+]$, 167 (22) $[C_6F_5^+]$, 130 (40) $[Te^+]$. – $C_{12}HClF_{10}O_5Te$ (578.16): ber. C 21.0, H 0.2, Cl 6.1; gef. C 21.7, H 0.4, Cl 4.4.

Bis(pentafluorphenyl)tellur(IV)-säure-schwefelsäure-anhydrid (4c): 3 g (6.1 mmol) **4** werden in 20 ml konz. Schwefelsäure unter Rühren 60°C erhitzt, wobei ein Lösen des Feststoffes zu beobachten ist. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. fällt **4c** als pulverförmiger, farbloser Feststoff aus der Lösung aus. Die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure wird dekantiert; der Feststoff wird durch mehrfaches Waschen mit Wasser von noch anhaftender Säure gereinigt und im dyn. Vak. (10^{-3} Torr) bei 40°C 16 h getrocknet. Ausb. 2.7 g (86%), Zers.-P. >280°C. – IR: $\tilde{\nu} = 3200\text{ cm}^{-1}$ w, 1639 m, 1521 s, 1490 vs, 1389 sh, 1341 w, 1289 m, 1253 w, 1194 m, 1149 w, 1146 w, 1119 m, 1090 vs, 977 vs, 948 m, 800 m, 750 m, 722 m, 691 vs, 624 s, 607 vs, 498 w, 491 w, 419 w, 402 m. – ^{19}F -NMR (H_2SO_4/D_2O): $\delta = -125.8$ (d, 4 F, C_6F_5), -144.6 (t, 2 F, C_6F_5), -158.0 (t, 4 F, C_6F_5). – MS (FAB), m/z (%): 480.8 (55) $[(C_6F_5)_2TeOH^+]$, 463.8 (67) $[(C_6F_5)_2Te^+]$. – $C_{12}H_2F_{10}O_6STe$ (1053.5): ber. C 27.4, H 0.1, F 36.1, O 9.1, S 3.0, Te 24.2; gef. C 27.1, H 0.2, F 37.8, O 8.5, S 2.9, Te 24.1.

Bis(pentafluorphenyl)tellur(VI)-oxid (5): In einem 100-ml-Zweihalskolben werden 6.0 g (12.2 mmol) **4** in 5 ml Wasser suspendiert und tropfenweise mit angesäuerte, 35proz. Wasserstoffperoxid-Lösung (ca. 2.4 ml) versetzt. Ein Einsetzen der Reaktion ist nur durch das leichte Erwärmen des Reaktionskolbens zu erkennen, ein Lösen des suspendierten Feststoffs kann nicht beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wird 48 h bei 40°C gerührt und anschließend auf Raumtemp. gekühlt. Der farblose Feststoff von der Lösung filtriert, mit destilliertem Wasser mehrfach gewaschen und an der Luft getrocknet. **5** ist eine farblose, pulverförmige und vollständige unlösliche Verbindung. Ausb. 5.66 g (94%), Zers.-P. >250°C. – IR: $\tilde{\nu} = 1638\text{ cm}^{-1}$ s, 1515 vs, 1484 vs, 1390 sh, 1337 w, 1284 m, 1150 m, 1087 vs, 1028 w, 1007 m, 974 vs, 799 s, 747 w, 720 w, 616, 584 w, 515 w, 429 vs. – Ra: $\tilde{\nu} = 1639\text{ cm}^{-1}$ w, 1092 w, 831 w, 623 m, 581 vs, 491 s, 444 m, 387 m, 351 w, 281 w, 203 w, 178 w, 126 m, 80 m. – MS (EI), m/z (%): 480 (2) $[(C_6F_5)_2TeO^+]$, 464 (80)

$[(C_6F_5)_2Te^+]$, 313 (1) $[(C_6F_5)TeO^+]$, 297 (100) $[(C_6F_5)Te^+]$, 167 (72) $[(C_6F_5)^+]$, 130 (40) $[Te^+]$. – $C_{12}F_{10}O_2Te$ (493.71): ber. C 29.2, F 38.5, O 6.5, Te 25.8; gef. C 29.5, F 38.1, O 7.1, Te 24.6.

Umsetzung von 5 mit CF_3SO_3H : In einer gut ausgeheizten und mit Inertgas gefluteten Reaktionsapparatur, bestehend aus einem 100-ml-Dreihalskolben, einem Rückflußkühler ($CaCl_2$ -Trockenrohr) und Tropftrichter, werden 3 g (6.1 mmol) 5 vorgelegt. Unter Eiskühlung und kräftigem Röhren werden dann vorsichtig 3.66 g (24.4 mmol) Trifluormethansulfonsäure im kontinuierlichen Argon-Strom zugetropft. Die Reaktion der Säure mit 5 setzt spontan und heftig ein. Die fühlbare Wärmetönung lässt einen exothermen Reaktionsverlauf vermuten. Mit dem Fortschreiten der Reaktion verschwindet die flüssige Phase und die Bildung eines neuen schwach gelb getönten Feststoffs ist zu erkennen. Das Reaktionsgemisch wird nach Zusatz der gesamten Menge Sulfonsäure noch ca. 0.5 h weitergeführt. Der in Acetonitril lösliche Feststoff wird unter Inertgasatmosphäre in ein ausgeheiztes Carius-Rohr überführt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. (10^{-3} Torr) wieder entfernt, wobei *Bis(pentafluorphenyl)tellur(IV)-tetrakis(trifluormethylsulfonat)*, **5a**, als farbloser Feststoff zurückbleibt. Zur Anfertigung der Analysen wird die Substanz in der Glove-Box gehandhabt. Ausb. 5.94 g (92%), Zers.-P. 127°C. – IR: $\tilde{\nu} = 1638\text{ cm}^{-1}$ m, 1521 s, 1487 s, 1394 m, 1260 vs, br, 1179 m, 1153 w, 1099 m, 1034 sh, 1001 w, 976 s, 792 m, 769 m, 717 w, 642 s, 613 w, 582 w, 519 m, 408 w, 402 w. – ^{19}F -NMR (CD_3CN): $\delta = -123.6$ (d, 4 F_o , C_6F_5), -142.6 (t, 2 F_p , C_6F_5), -158.6 (t, 4 F_m , C_6F_5), -78.2 (s, 12 F, CF_3). – ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 110.5$ (m, 2 C1, C_6F_5), 148.0 [d, $^1J(C,F) = 254.2$ Hz, 4 C2/6, C_6F_5], 139.1 [d, $^1J(C,F) = 256$ Hz, 4 C3/5, C_6F_5], 146.3 [d, $^1J(C,F) = 261.1$ Hz, 2 C4, C_6F_5], 120.3 [q, $^1J(C,F) = 317.4$ Hz, 4 C, CF_3]. – ^{125}Te -NMR (CD_3CN): $\delta = 1203.9$ (m). – MS (NCI), m/z (%): 464 (14) $[(C_6F_5)_2Te^+]$, 297 (100) $[(C_6F_5)Te^+]$, 167 (77) $[C_6F_5^+]$, 149 (100) $[CF_3SO_3^+]_2$. – MS (PCI), m/z (%): 465 (1) $[(C_6F_5)_2TeH^+]$, 151 (100) $[CF_3SO_3H_2^+]$. – $C_{16}F_{22}O_{12}S_4Te$ (1057.97): ber. C 18.2, H 0.5, N 2.8, F 25.3, O 18.1, Te 34.0; gef. C 19.4, H 0.3, N 3.0, F 25.2, O 15.1, Te 33.5.

Stöchiometrische Hydrolyse von 5a: 6.0 g (5.7 mmol) **5a** werden in einem ausgeheizten Carius-Rohr ($V = 20$ ml) vorgelegt und dieses an der Vakuum-Apparatur evakuiert. Durch Kondensation werden ca. 10 ml Acetonitril hinzugefügt. Anschließend wird die Lösung auf 0°C gekühlt und das Carius-Rohr mit Argon geflutet. Mit Hilfe einer Mikroliter-Spritze werden unter Röhren 0.1 ml (5.7 mmol) destilliertes Wasser zugesetzt und das Reaktionsgemisch sofort ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei die sukzessive Entstehung von **5b** beobachtet werden kann. Es stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht zwischen **5a** und **5b** ein, welches sich nur durch Zugabe weiterer geringer Mengen Wasser zugunsten von **5b** verschiebt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels durch Kondensation bei 30°C über 16 h i. Vak. (10^{-3} Torr) bleibt ein farbloser Feststoff zurück, der als *Bis(pentafluorphenyl)tellur(IV)-dihydroxy(trifluormethylsulfonat)*, **5b**, identifiziert werden kann. [Im Kondensat kann mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie freie Trifluormethansulfonsäure nachgewiesen werden $\delta(^{19}F) = -77.8$ ppm]. – Ausb. 4.1 g (94%), Zers.-P. 138°C. – IR: $\tilde{\nu} = 2918\text{ cm}^{-1}$ m, 1637 m, 1522 vs, 1501 vs, 1394 m, 1244 vs, br 1096 vs, 1032 vs, 978 vs, 802 w, 752 m, 716 sh, 636 s, 584 w, 514 m, 486 m. – ^{19}F -NMR (CD_3CN): -124.0 (d, 4 F_o , C_6F_5), -143.6 (t, 2 F_p , C_6F_5), -158.5 (t, 4 F_m , C_6F_5), -78.2 (s, 6 F, CF_3). – ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 108.3$ (m, 2 C1, C_6F_5), 148.0 [d, $^1J(C,F) = 250.0$ Hz, 4 C2/6, C_6F_5], 138.8 [d, $^1J(C,F) = 256.8$ Hz, 4 C3/5, C_6F_5], 145.8 [d, $^1J(C,F) = 259.9$ Hz, 2 C4, C_6F_5], 120.3 [q, $^2J(C,F) = 317.4$ Hz, 2 C, CF_3]. – ^{125}Te -NMR (CD_3CN): $\delta = 1197.5$ (m). – MS (EI), m/z (%): 464 (80) $[(C_6F_5)_2Te^+]$, 297 (91) $[(C_6F_5)Te^+]$, 167 (100) $[C_6F_5]$, 130 (21) $[Te^+]$, 101 (39) $[CF_3S^+]$, 69 (98) $[CF_3^+]$, 64 (38) $[SO_2^+]$. – MS (PCI), m/z (%): 493 (1) $[(C_6F_5)_2Te + C_2H_5^+]$, 465 (5) $[(C_6F_5)_2TeH^+]$, 169 (2) $[C_6F_5Te^+]$, 169 (100) $[C_6F_5^+]$, 151 (100) $[CF_3SO_3H_2^+]$.

$C_{14}H_{21}O_8S_2Te$ (759.84): ber. C 22.1, H 0.3, S 8.4; gef. C 20.6, H 0.5, S 7.5.

Oxidation von $(C_6F_5)_2Te_2$ mit HNO_3 : 3 g (6.5 mmol) $(C_6F_5)_2Te_2$ werden in einem 100-ml-Dreihalskolben, welcher mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehen ist, vorgelegt und vorsichtig unter Röhren mit 10 ml konz. Salpetersäure versetzt. Die spontan entstehenden Stickoxide werden über eine Wasserstrahlpumpe entfernt. Der Reaktionsverlauf ist durch ein sukzessives Verschwinden des roten Ditellurs zugunsten einer neuentstehenden, farblosen Verbindung gekennzeichnet. Nach ca. einstündiger Reaktionsdauer kann keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden. Die farblose Substanz wird vorsichtig über eine Glasfritte von der Reaktionslösung getrennt. Das noch feuchte Reaktionsprodukt wird i. Vak. (10^{-3} Torr) bei 30°C über 16 h getrocknet. Es zeigt keinerlei Löslichkeit in polaren und unpolaren, organischen und anorganischen Lösungsmitteln, wird jedoch durch nachfolgende Analysendaten als *Pentafluorphenyltellur(IV)-oxosäure*, **6**, charakterisiert. Ausb. 4.0 g (84%), Schmp. 146°C. – IR (Polyethylen): $\tilde{\nu} = 373\text{ cm}^{-1}$ s, 324 m, 312 m, 281 m, 248 w, 232 m, 203 w, 186 m, 147 m, 117 vs, 105 w, 100 w, 88 w, 78 w, 72 s. – IR: $\tilde{\nu} = 3132\text{ cm}^{-1}$ m, 1640, 1520 s, 1486 s, 1417 s, v, br, 1292 s, 1091 s, 975 vs, 802 m, 667 s, br, 608 vs, 405 w. – Ra: $\tilde{\nu} = 1640\text{ cm}^{-1}$ w, 1412 w, 1144 w, 1105 w, 1040 s, 672 m, 606 s, 586 s, 491 s, 444 m, 385 m, 350 m, 281 w, 231 w, 186 m, 163 m, 126 s, 84 s. – MS (EI), m/z (%): 297 (100) $[(C_6F_5)_2Te^+]$, 167 (32) $[C_6F_5]$, 130 (45) $[Te^+]$. – $C_{24}H_{72}F_{20}N_3O_{19}Te_4$ (1499.7): ber. C 19.2, H 0.5, N 2.8, F 25.3, O 18.1, Te 34.0; gef. C 19.4, H 0.3, N 3.0, F 25.2, O 15.1, Te 33.5.

- [¹] A. Haas, K.-U. Weiler, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 943–951.
- [²] A. Haas, K. Schinkel, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 685–689.
- [³] S. C. Cohen, M. L. Reddy, A. G. Massey, *J. Organometal. Chem.* **1968**, *11*, 563–566.
- [⁴] N. Welcman, *Israel J. Chem.* **1963**, *1*, 307–308.
- [⁵] H.-U. Weiler, Dissertation, Univ. Bochum, **1983**.
- [⁶] K. Schinkel, Dissertation, Univ. Bochum, **1989**.
- [⁷] L. Syper, J. Młochowski, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 207–213.
- [⁸] *Integral Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham England, **1969**, 275–285.
- [⁹] H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, R. C. Paul, *J. Chem. Soc.* **1954**, 881–886.
- [¹⁰] F. W. Bennett, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1565–1571.
- [¹¹] H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, E. G. Walaschewski, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1552–1564.
- [¹²] D. Naumann, H. Butler, J. Fischer, J. Hanke, J. Magias, B. Wilkes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *608*, 69–72.
- [¹³] D. Naumann, S. Herberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *494*, 151–158.
- [¹⁴] B. M. Gatehouse, S. E. Livingstone, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4222–4225.
- [¹⁵] K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka, M. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4904–4908.
- [¹⁶] N. N. Yarovenko, V. N. Shemanina, G. B. Gazieva, *Zh. Obshch. Khim.* **1959**, *29*, 942–945.
- [¹⁷] N. Welcman, H. Regev, *J. Chem. Soc.* **1965**, 7511–7514.
- [¹⁸] E. Nield, R. Stephens, J. E. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1959**, 166–171.
- [¹⁹] R. D. Chambers, G. E. Coates, J. G. Livingstone, W. K. R. Masgrave, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4367–4371.
- [²⁰] S. C. Cohen, M. L. Reddy, A. G. Massay, *J. Organometal. Chem.* **1968**, *11*, 563–566.
- [²¹] R. Kasemann, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *48*, 207–217.
- [²²] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58459, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [²³] J. W. Dale, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2939–2945.

[343/94]