

Received: April 29, 1985; accepted: July 1, 1985

TIEFTEMPERATUR-FLÜSSIGPHASE-FLUORIERUNG VON  $(C_6F_5)_2Te$ :  
BILDUNG VON  $(C_6F_5)_2TeF_2$ ,  $(C_6F_5)_2TeF_4$  UND  $(C_6F_{11})_2TeF_4$  [1]

GÜNTER KLEIN und DIETER NAUMANN\*

Anorganische Chemie, Universität Dortmund, Postfach 500 500,  
D-4600 Dortmund 50 (BRD)

## SUMMARY

$(C_6F_5)_2Te$  reacts with elemental fluorine step by step to form the tellurium fluorides  $(C_6F_5)_2TeF_2$ ,  $(C_6F_5)_2TeF_4$  and  $(C_6F_{11})_2TeF_4$ , which can be isolated in pure states. The intermediates  $(C_6F_{11-2n})_2TeF_4$  ( $n = 1, 2$ ) are detected spectroscopically.  $(C_6F_5)_2TeF_2$  is also formed from the reaction of  $(C_6F_5)_2Te$  with  $XeF_2$ . The preparations, properties and  $^{19}F$  n.m.r. spectra of these new compounds are discussed, the mass and vibrational spectra are described.

## ZUSAMMENFASSUNG

$(C_6F_5)_2Te$  kann mit elementarem Fluor stufenweise oxidiert werden zu den jeweils in reiner Form isolierbaren  $(C_6F_5)_2TeF_2$ ,  $(C_6F_5)_2TeF_4$  und  $(C_6F_{11})_2TeF_4$ , wobei die Zwischenstufen  $(C_6F_{11-2n})_2TeF_4$  ( $n = 1, 2$ ) spektroskopisch nachweisbar sind.  $(C_6F_5)_2TeF_2$  entsteht ebenfalls bei der Reaktion von  $(C_6F_5)_2Te$  mit  $XeF_2$ . Die Darstellungsbedingungen, Eigenschaften und  $^{19}F$ -NMR-Spektren der neuen Verbindungen werden diskutiert, die Massen- und Schwingungsspektren beschrieben.

## EINLEITUNG

Das einzige bisher bekannte Pentafluorphenyltellurfluorid ist das von C.H.W. Jones et al. kürzlich erhaltene  $(C_6F_5)_2TeF_2$ ,

das bei den Reaktionen von  $(C_6F_5)_2TeCl_2$  mit überschüssigem NaI in  $CH_3CN$  und auch beim Erwärmen einer Mischung von  $(C_6F_5)_2Te$ ,  $HNO_3$  und 40 % HF entstanden war, und dessen  $^{125}Te$ - Mößbauer- und -NMR-Spektren beschrieben werden [2].

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Perfluororgano-Element-Verbindungen haben wir ein neues Darstellungsverfahren für  $(C_6F_5)_2Te$  entwickeln können [3] und neben anderen Oxidationsreaktionen auch die Fluorierungen mit  $XeF_2$  und elementarem Fluor untersucht.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

$(C_6F_5)_2Te$  wird in glatter Reaktion bei Raumtemperatur von  $XeF_2$  quantitativ zu  $(C_6F_5)_2TeF_2$ , einem farblosen Festkörper, fluoriert. Wird die Reaktion mit elementarem Fluor in einem inerten Lösungsmittel bei tiefer Temperatur durchgeführt, so läßt sie sich durch Variation der Eduktkonzentration und Fluorierungsdauer so steuern, daß  $(C_6F_5)_2TeF_2$ ,  $(C_6F_5)_2TeF_4$  oder  $(C_6F_{11})_2TeF_4$  in spektroskopisch reiner Form dargestellt werden können. Eine Auswahl von uns untersuchter Fluorierungsreaktionen ist in Tabelle 1 angegeben.

Bei einer Eduktkonzentration von mehr als 0,1 Mol/l und kurzer Fluorierungsdauer wird ausschließlich  $(C_6F_5)_2TeF_2$  gebildet, das als farbloser Festkörper (Fp.  $166^\circ C$ ) ausfällt und nach Abdestillieren des Lösungsmittels nahezu quantitativ isoliert werden kann. Ein Indikator für die Reaktion ist die Farbänderung: die anfangs von  $(C_6F_5)_2Te$  gelb gefärbte Lösung wird farblos.

Bei längerer Fluorierungsdauer erfolgt langsame Weiteroxidation zu  $(C_6F_5)_2TeF_4$ , die bei geringer Eduktkonzentration praktisch ohne Bildung von Neben- bzw. Zersetzungsprodukten verläuft; bei höherer Konzentration tritt in geringem Maße auch eine Spaltung der Te-C-Bindung und Bildung von  $C_6F_6$  auf. Auch dieser Reaktionsschritt ist optisch gut zu kontrollieren, da sich der in der Primärreaktion gebildete Niederschlag von  $(C_6F_5)_2TeF_2$  langsam unter Bildung des in  $CCl_3F$  besser löslichen  $(C_6F_5)_2TeF_4$  auflöst, welches nach Abdestillieren des Lösungsmittels ohne nennenswerte Verluste als farbloser Fest-

körper isoliert werden kann. Eine Reinstdarstellung von  $(C_6F_5)_2TeF_4$  auf diesem Weg ist allerdings schwierig, da schon bei geringem Fluorüberschuß eine Fluorierung des aromatischen Rings erfolgt.

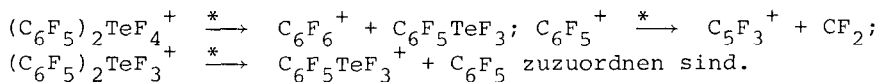
TABELLE 1

Abhängigkeit der Produktzusammensetzung bei der Tieftemperatur-Flüssigphase-Fluorierung von  $(C_6F_5)_2Te$

| Konzentration<br>Mol $(C_6F_5)_2Te/1CCl_3F$ | Fluorierungs-<br>dauer [min] <sup>a)</sup> | Reaktions-<br>temp. [°C] | Produkte                                                                         |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 0,117                                       | 30                                         | -30                      | $(C_6F_5)_2TeF_2$ <sup>b)</sup>                                                  |
| 0,173                                       | 40                                         | -35                      | 94% $(C_6F_5)_2TeF_2$ <sup>c)</sup>                                              |
| 0,166 <sup>d)</sup>                         | 30                                         | -25                      | 91% $(C_6F_5)_2TeF_2$ <sup>c)</sup>                                              |
| 0,065                                       | 65                                         | -45                      | 39% $(C_6F_5)_2TeF_2^+$<br>61% $(C_6F_5)_2TeF_4$ <sup>e)</sup>                   |
| 0,100                                       | 130                                        | -40                      | 40,5% $(C_6F_5)_2TeF_2^+$<br>48,1% $(C_6F_5)_2TeF_4^+$<br>$C_6F_6$ <sup>e)</sup> |
| 0,092                                       | 155                                        | -35                      | $(C_6F_5)_2TeF_4$ <sup>b)</sup>                                                  |
| 0,108 <sup>d)</sup>                         | 120                                        | -20                      | $(C_6F_{11-2n})_2TeF_4$                                                          |
| 0,087                                       | 330                                        | -40                      | 66,3% $(C_6F_{11})_2TeF_4$ <sup>c)</sup>                                         |
| 0,034                                       | 480                                        | -45                      | { $(C_6F_{11})_2TeF_4, TeF_4,$<br>$C_6F_{12},$ wenig $C_6F_6$                    |
| 0,091                                       | 780                                        | -60                      |                                                                                  |

a)  $F_2:N_2 = 1:8$ ; b) einziges F-haltiges Produkt im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum; c) Ausbeute nach Isolierung der Reinsubstanz; d) in  $C_2Cl_3F_3$ ; e) Ausbeutebestimmung durch Integration der  $^{19}F$ -NMR-Signale.

$(C_6F_5)_2TeF_4$  hat einen Schmelzpunkt von  $64^\circ C$  und ist in  $CCl_3F$  und  $CCl_2F-CClF_2$  in geringer Konzentration, in  $CH_3CN$  bei tiefer Temperatur gut löslich. Es ist sehr reaktiv und reagiert mit organischen Lösungsmitteln wie z. B.  $Et_2O$ , Furan, THF,  $CH_3OH$ , DMSO,  $CH_3CN$ , DMF,  $C_6H_5NO_2$  oder  $C_6H_5COCl$  unter Fluorierung. Im Massenspektrum treten der Molekülpeak sowie drei Peaks auf, die den metastabilen Übergängen



Das  $^{19}F$ -NMR-Spektrum in  $CH_3CN$ -Lösung zeigt für die  $TeF_4$ -Gruppe zwei in Quintetts aufgespaltene Triplets bei  $-21,3$  (äquatoriale F-Atome) und  $-39,4$  ppm (axiale F-Atome), die einer cis-Anordnung der  $C_6F_5$ -Gruppen zuzuordnen sind [vgl. 4]. Die Tieffeldverschiebung der p-Fluoratome im  $C_6F_5$ -Ring von  $-149,9$  ppm in  $(C_6F_5)_2Te$  über  $-146,2$  ppm in  $(C_6F_5)_2TeF_2$  auf  $-141,1$  ppm in  $(C_6F_5)_2TeF_4$  deutet auf eine hohe  $\pi$ -Elektronenakzeptorstärke der  $TeF_4$ -Gruppe hin. Die dadurch bedingte Polarisierung der  $C_6F_5$ -Gruppe begünstigt einen oxidativen Angriff durch Fluor. Es ist auch nicht auszuschließen, daß die Fluorierung der  $C_6F_5$ -Gruppe in  $(C_6F_5)_2TeF_4$  durch die  $TeF_4$ -Gruppe selbst erfolgt.

Bei langsamer Weiterfluorierung der Lösung von  $(C_6F_5)_2TeF_4$  wird der  $C_6F_5$ -Ring sukzessive angegriffen, und es können nacheinander die neuen Verbindungen  $(C_6F_7)_2TeF_4$ ,  $(C_6F_9)_2TeF_4$  und schließlich  $(C_6F_{11})_2TeF_4$  nachgewiesen werden. Das Aufbrechen des aromatischen Charakters ist spektroskopisch eindeutig zu verfolgen. Die für die  $C_6F_5$ -Gruppe charakteristischen IR-Schwingungen bei  $1500$  und  $1640\text{ cm}^{-1}$  verschwinden, und es treten neue Banden bei  $1690$  und  $1780\text{ cm}^{-1}$  auf, die auf ein Cyclohexen- und Cyclohexadien-System hinweisen. Geringfügig überfluorierte Proben von  $(C_6F_5)_2TeF_4$  wiesen im Massenspektrum neben dem Molekülpeak noch höhere Massenpeaks von  $(M+F)^+$ ,  $(M+2F)^+$  etc. auf. Die  $^{19}F$ -NMR-Signale für die  $C_6F_5$ -Gruppen verschwinden während der Fluorierung; stattdessen erscheinen zunächst neue Signale bei  $-22,0$  und  $-34,8$  ppm für die  $TeF_4$ -Gruppe sowie bei  $-82,9$ ,  $-98,1$ ,  $-102,8$ ,  $-118,3$  und  $-133,2$  ppm, die auf die Bildung einer Perfluorocyclohexentellur-Verbindung

hinweisen und in guter Übereinstimmung mit dem Spektrum von 1-Iodnonafluorocyclohexen sind [5].

Bis(perfluorocyclohexyl)tellurtetrafluorid  $(C_6F_{11})_2TeF_4$  ist in  $CCl_3F$  wieder schwerer löslich als  $(C_6F_5)_2TeF_4$ , fällt als gallertartiger Niederschlag aus und kann nach Abdestillieren von  $CCl_3F$  in reiner Form isoliert werden.  $(C_6F_{11})_2TeF_4$  ist ein farbloser Festkörper; der ab  $110^\circ C$  sublimiert; ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden; er ist mäßig löslich in  $C_2Cl_3F_3$ ,  $IF_5$  und  $SO_2ClF$ ; in nicht inerten organischen Lösungsmitteln tritt rasche Zersetzung ein. Längere Lagerung bei Raumtemperatur führt zum Zerfall in  $(C_6F_{11})_2$  und  $TeF_4$ .

Das  $^{19}F$ -NMR-Spektrum zeigt wie bei  $(C_6F_5)_2TeF_4$  für die  $TeF_4$ -Gruppe zwei Multipletts bei  $-23,5$  (äquatoriale F-Atome) und  $-34,2$  ppm (axiale F-Atome), die einer cis-Anordnung der  $C_6F_{11}$ -Gruppen entsprechen. Die exakte Zuordnung aller Signale der  $C_6F_{11}$ -Gruppe ist schwierig, da Cyclohexanderivate mehrere Konformere bilden. Alle gefundenen Signale liegen im Erwartungsbereich zwischen  $-115$  und  $-180$  ppm. Das am  $C_1$ -Atom gebundene F-Atom gibt ein Multiplett bei  $-179,5$  ppm. Die restlichen Zuordnungen erfolgen durch Vergleich mit den Literaturspektren von  $C_6F_{11}NF_2$  [6],  $C_6F_{11}CF_3$  [7],  $C_6F_{11}SO_2F$  [8] und  $C_6F_{11}N(CF_3)_2$  [9]. Daraus ergeben sich folgende Daten:

| Ring-Position <sup>a</sup> | $\delta(^{19}F)$ [ppm] | gem. Kopplungskonst. [Hz] |
|----------------------------|------------------------|---------------------------|
| 2a, 6a                     | -117 bis -119,5        | 291                       |
| 3a, 5a                     | -122,3 bis -123,5      | 286                       |
| 4a                         | -124,6 bis -125,4      | 284                       |
| 2e, 6e                     | -129,8 bis -131,7      | 291                       |
| 3e, 5e                     | -138,9 bis -140,5      | 286                       |
| 4e                         | -142,0 bis -142,4      | 284                       |

<sup>a</sup> a = axial, e = äquatorial

Die großen geminalen Kopplungskonstanten sowie die zusätzlichen vicinalen Kopplungen und Fernkopplungen führen bei einer Meßfrequenz von  $84,6$  MHz zu breiten Signalen.

Bei einer Weiterfluorierung von  $(C_6F_{11})_2TeF_4$  tritt langsame Zersetzung unter Abspaltung der  $C_6F_{11}$ -Gruppen und Bildung von  $C_6F_{12}$  ein; dabei entsteht  $TeF_4$ . Diese Reduktion des

Tellurs trotz Anwesenheit von Fluor läßt vermuten, daß die Zersetzung durch die  $\text{TeF}_4$ -Gruppe der  $\text{Te(VI)}$ -Verbindung bewirkt wird und nicht durch einen primären Angriff von  $\text{F}_2$  an die  $\text{Te-C}$ -Bindung; denn sonst wäre die Bildung von  $\text{TeF}_6$  zu erwarten. So kann postuliert werden, daß  $(\text{C}_6\text{F}_{11})_2\text{TeF}_4$  in Gegenwart von Fluor in einem Primärschritt zu  $\text{C}_6\text{F}_{12}$  und  $\langle\text{TeF}_2\rangle$  zerfällt. Das bisher nicht bekannte Tellurdifluorid wird von Fluor zu  $\text{TeF}_4$  oxidiert, eine Weiteroxidation zu  $\text{TeF}_6$  findet unter diesen Bedingungen noch nicht statt. Oder aber Fluor initiiert die Spaltung der  $\text{Te-C}$ -Bindung zu  $\text{TeF}_4$  und  $\text{C}_6\text{F}_{11}^\cdot$ , welches rasch zu  $\text{C}_6\text{F}_{12}$  fluoriert wird.

Die Bildung von  $\text{TeF}_4$  kann bei  $0^\circ\text{C}$  in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  durch das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signal bei  $-24,7$  ppm nachgewiesen werden [vgl. 10]. Hierbei konnte auch erstmals die Kopplungskonstante  $J(^{125}\text{Te}, ^{19}\text{F}) = 3540$  Hz bestimmt werden.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$  und  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_4$  sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

#### EXPERIMENTELLES

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät R32 bzw. Bruker-Gerät AM 300;  $\text{CCl}_3\text{F}$  als Standard. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 580B, Raman-Spektren: Coderg PHO und Exciter der Fa. Spectra-Physics (Kr-Laser, Erregerlinie  $15453,5$  und  $17599,4$   $\text{cm}^{-1}$ ). Massenspektren: Varian-Gerät MATCH 5; alle Te-haltigen Bruchstücke zeigen das erwartete Isotopengatter.

Alle Reaktionen werden in Schutzgasatmosphäre und bei Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

#### Reaktion von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}$ mit $\text{XeF}_2$

2 g (4,3 mmol)  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}$  werden in 10 ml  $\text{CCl}_3\text{F}$  gelöst. Bei Raumtemperatur wird unter Rühren  $\text{XeF}_2$  solange in kleinen Portionen zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist; dabei fällt  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$  als farbloser Festkörper aus. Nach ca. 45 min ist  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}$  vollständig umgesetzt, die zuvor gelbe Reaktionslösung ist entfärbt. Nach Abdestillieren von  $\text{CCl}_3\text{F}$  wird  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$  in quantitativer Ausbeute erhalten.

TABELLE 2

<sup>19</sup>F-NMR-Daten von (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub> und (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN

|                                                                | $\delta(^{19}\text{F})$ [ppm] | Inten-<br>sität | Zuordnung            | Kopplungs-<br>konst. [Hz]                                |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|----------------------|----------------------------------------------------------|
| (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TeF <sub>2</sub> | -102,5 (qu)                   | 0,96            | TeF <sub>2</sub>     | <sup>1</sup> J(Te, F) = 403                              |
|                                                                |                               |                 |                      | <sup>4</sup> J(FTeCCF) = 10,0                            |
|                                                                | -126,3 (mult)                 | 1,95            | F <sub>O</sub>       | <sup>4</sup> J(F <sub>O</sub> , F <sub>p</sub> ) = 5,4   |
|                                                                | -146,2 (t, t)                 | 0,98            | F <sub>p</sub>       | <sup>3</sup> J(F <sub>m</sub> , F <sub>p</sub> ) = 20,6  |
|                                                                | -159,1 (t, d)                 | 2,0             | F <sub>m</sub>       | <sup>3</sup> J(F <sub>O</sub> , F <sub>m</sub> ) = 20,0  |
| (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TeF <sub>4</sub> | - 21,3 (t, qu)                | 1               | TeF <sub>2</sub> (e) | <sup>2</sup> J(F <sub>e</sub> , F <sub>a</sub> ) = 100,9 |
|                                                                |                               |                 |                      | <sup>4</sup> J(F <sub>e</sub> , F <sub>O</sub> ) = 9,0   |
|                                                                | - 39,4 (t, qu)                | 1               | TeF <sub>2</sub> (a) | <sup>2</sup> J(F <sub>a</sub> , F <sub>e</sub> ) = 101,1 |
|                                                                |                               |                 |                      | <sup>4</sup> J(F <sub>a</sub> , F <sub>O</sub> ) = 17,9  |
|                                                                | -130,9 (mult)                 | 2               | F <sub>O</sub>       |                                                          |
|                                                                | -141,1 (mult)                 | 1               | F <sub>p</sub>       | <sup>4</sup> J(F <sub>O</sub> , F <sub>p</sub> ) = 8,1   |
|                                                                | -156,3 (t)                    | 2               | F <sub>m</sub>       | <sup>3</sup> J(F <sub>m</sub> , F <sub>p</sub> ) = 19,8  |

a = axial, e = äquatorial, o = ortho, m = meta, p = para,  
d = Dublett, t = Triplett, qu = Quintett, mult = Multiplett

#### Darstellung von (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub> durch Direktfluorierung

4 g (8,67 m Mol) (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Te in 50 ml CCl<sub>3</sub>F werden bei -35 °C mit F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1/8 umgesetzt. Nach wenigen Minuten ist die anfangs gelbe Lösung entfärbt und (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub> fällt als farb- loser Festkörper aus. Nach Abdestillieren von CCl<sub>3</sub>F werden 4,1 g (8,20 m Mol) (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub> erhalten; Ausbeute 94,7 %, wo- bei Ausbeuteverluste durch Probenahmen zur <sup>19</sup>F-NMR-spektro- skopischen Reaktionskontrolle entstanden sind.

Die aus den Reaktionen mit XeF<sub>2</sub> und mit F<sub>2</sub> erhaltenen Produkte sind identisch. Fp. im zugeschmolzenen Rohr: 152 °C,

aus DTA-Messungen: 166 °C. DTA/TG-Messungen (Heizrate 6°/min, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 750 Torr) zeigen 2 endotherme Signale bei 166 °C (Fp.) und 270 °C (Zersetzungspunkt). C-Bestimmung: 28,7 % (ber. 28,8 %). (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub> ist schwerlöslich in CCl<sub>3</sub>F und C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>, gut löslich in CH<sub>3</sub>CN, DMF, THF.

Massenspektrum (70eV, 100 °C): m/e = 502 ((C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 3 %), 483 ((C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sup>+</sup>, 5 %), 464 ((C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Te<sup>+</sup>, 61 %), 445 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>TeC<sub>6</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>, 3 %), 335 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>TeF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 15 %), 316 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>TeF<sup>+</sup>, 17 %), 297 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Te<sup>+</sup>, 100 %), 186 (C<sub>6</sub>F<sub>6</sub><sup>+</sup>, 19 %), 168 (TeF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 22 %), 167 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>, 11 %), 149 (TeF<sup>+</sup>, 62 %), 148 (C<sub>6</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>, 21 %), 130 (Te<sup>+</sup>, 70 %), 117 (C<sub>5</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>, 81 %), 98 (C<sub>5</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup>, 40 %), 93 (C<sub>3</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>, 27 %), 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 6 %). Raman-Spektrum (Festkörper; cm<sup>-1</sup>): 131m, 167w, 185m, 208w (δ Te-C), 240w, 261w, 284w, 351m (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 392s, 443s (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 493vs (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 506m (ν Te-F), 530 (ν Te-C), 588s (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 623w, 794w, 1092w (ν C-F), 1409w, 1519w (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 1639m (ν C-C). IR-Spektrum (KBr-Preßling, cm<sup>-1</sup>): 379w, 478m (ν Te-F), 492s (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 530 (ν Te-C), 675w, 811m (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 981s (ν C-F), 1095s (ν C-F), 1155w, 1297w, 1379w, 1398m, 1492s (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 1520s (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 1642m (ν C-C). Zuordnung der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Banden nach [11].

#### Darstellung von (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>4</sub> durch Direktfluorierung

4,25 g (9,21 mmol) (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Te in 100 ml CCl<sub>3</sub>F werden bei -35 °C mit F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1/8 unter intensivem Rühren umgesetzt. Primär ausgefallenes (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub> löst sich während der Fluorierung langsam wieder auf. Nach 155 min ist kein (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub> mehr nachweisbar. Nach Abdestillieren von CCl<sub>3</sub>F bei -30 °C/10<sup>-2</sup> Torr wird (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>4</sub> als farbloser Festkörper gewonnen. Fp. 64 °C. (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>4</sub> ist in CCl<sub>3</sub>F und C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub> mäßig, in CH<sub>3</sub>CN bei tiefer Temperatur gut löslich; in nicht inerten Lösungsmitteln erfolgt bei Raumtemperatur rasche Zersetzung.

Massenspektrum (70eV, 100 °C): m/e = 540 ((C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>4</sub><sup>+</sup>, 37 %), 521 ((C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 9 %), 502 ((C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 8 %), 483 ((C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sup>+</sup>, 9 %), 464 ((C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Te<sup>+</sup>, 23 %), 373 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>TeF<sub>4</sub><sup>+</sup>, 8 %), 354 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>TeF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 7 %), 335 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>TeF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 90 %),

316 ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{TeF}^+$ , 38 %), 297 ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{Te}^+$ , 40 %), 205 ( $\text{C}_6\text{F}_7^+$ , 78 %), 187 ( $\text{TeF}_3^+$ , 63 %), 186 ( $\text{C}_6\text{F}_6^+$ , 91 %), 168 ( $\text{TeF}_2^+$ , 42 %), 167 ( $\text{C}_6\text{F}_5^+$ , 100 %), 149 ( $\text{TeF}^+$ , 36 %), 130 ( $\text{Te}^+$ , 19 %), 117 ( $\text{C}_5\text{F}_3^+$ , 94 %), 98 ( $\text{C}_5\text{F}_2^+$ , 24 %), 93 ( $\text{C}_3\text{F}_3^+$ , 37 %), 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 22 %).

Metastabile Übergänge wurden gefunden bei 64,9 (ber. 64,1) für  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_4^+ \xrightarrow{*} \text{C}_6\text{F}_6^+ + \text{C}_6\text{F}_5\text{TeF}_3$ , bei 81,8 (ber. 82,0) für  $\text{C}_6\text{F}_5^+ \xrightarrow{*} \text{C}_5\text{F}_3^+ + \text{CF}_2$  und bei 241,0 (ber. 240,5) für  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_3^+ \xrightarrow{*} \text{C}_6\text{F}_5\text{TeF}_3^+ + \text{C}_6\text{F}_5$ .

Raman-Spektrum (Festkörper,  $\text{cm}^{-1}$ ): 131w, 178s ( $\delta$  Te-F), 242w, 273w ( $\delta$  Te-F), 352m ( $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ring), 388s ( $\nu$  Te-F), 449s ( $\nu$  Te-F), 498vs ( $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ring), 526m ( $\nu$  Te-C), 542m ( $\nu$  Te-C), 589s ( $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ring), 623s ( $\nu$  Te-F), 667s ( $\nu$  Te-F), 773w, 812w, 1100w, 1402w, 1644m. Eine Präparation für ein IR-Spektrum scheiterte bisher an der leichten Zersetzlichkeit und hohen Reaktivität.

#### Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_{11})_2\text{TeF}_4$ durch Direktfluorierung

4 g (8,67 m Mol)  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}$  in 100 ml  $\text{CCl}_3\text{F}$  werden bei  $-40^\circ\text{C}$  mit  $\text{F}_2/\text{N}_2 = 1/8$  wie oben beschrieben umgesetzt. Bis zu einer Fluorierungsdauer von 300 min bleibt die Lösung klar.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen beweisen den Übergang von  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_4 \rightarrow (\text{C}_6\text{F}_7)_2\text{TeF}_4 \rightarrow (\text{C}_6\text{F}_9)_2\text{TeF}_4$  zu  $(\text{C}_6\text{F}_{11})_2\text{TeF}_4$ . Nach ca. 300 min beginnt sich die Lösung zu trüben, und  $(\text{C}_6\text{F}_{11})_2\text{TeF}_4$  fällt als gallertartiger Niederschlag aus. Nach insgesamt 330 min wird  $\text{CCl}_3\text{F}$  bei  $-10^\circ\text{C}/2$  Torr abdestilliert und 4,4 g (5,7 m Mol)  $(\text{C}_6\text{F}_{11})_2\text{TeF}_4$  als farbloser Festkörper erhalten; Ausbeute bezogen auf eingesetztes  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te} = 66,3$  %. Eine Weiterfluorierung führt zur Zersetzung und Bildung von  $\text{TeF}_4$  und  $\text{C}_6\text{F}_{12}$ .

$(\text{C}_6\text{F}_{11})_2\text{TeF}_4$  ist ein farbloser Festkörper, der ab  $110^\circ\text{C}$  sublimiert; ein Schmelzpunkt kann nicht beobachtet werden. Die Substanz ist mäßig löslich in  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ ,  $\text{IF}_5$  und  $\text{SO}_2\text{ClF}$ ; in nicht inerten organischen Lösungsmitteln erfolgt Zersetzung.

Massenspektrum (70eV,  $160^\circ\text{C}$ ) im Bereich oberhalb 400:  $m/e = 768$  ( $(\text{C}_6\text{F}_{11})_2\text{TeF}_4^+$ , 3 %), 749 ( $(\text{C}_6\text{F}_{11})_2\text{TeF}_3^+$ , 8 %), 730 ( $(\text{C}_6\text{F}_{11})_2\text{TeF}_2^+$ , 11 %), 711 ( $(\text{C}_6\text{F}_{11})_2\text{TeF}^+$ , 18 %), 692 ( $(\text{C}_6\text{F}_{11})_2\text{Te}^+$ , 13 %), 673 ( $\text{C}_{12}\text{F}_{21}\text{Te}^+$ , 59 %), 635 ( $\text{C}_{12}\text{F}_{19}\text{Te}^+$ , 31 %), 543 ( $\text{C}_{12}\text{F}_{21}^+$ , 23 %), 505 ( $\text{C}_{12}\text{F}_{19}^+$ , 45 %),

487 ( $C_6F_{11}TeF_4^+$ , 42 %), 468 ( $C_6F_{11}TeF_3^+$ , 19 %), 467 ( $C_{12}F_{17}^+$ , 60 %), 449 ( $C_6F_{11}TeF_2^+$ , 66 %), 411 ( $C_6F_{11}Te^+$ , 100 %). Unterhalb 400 ME zeigt das Massenspektrum ohne Verstärkung 218 Peaks, die sowohl Fragmenten des  $C_6F_{11}$ -Rings (z. B.  $C_6F_{11}^+$ ,  $C_6F_9^+$ ,  $C_6F_8^+$ ,  $C_6F_7^+$ , usw.) als auch Te-haltigen Bruchstücken (z. B.  $C_6F_9Te^+$ ,  $C_4F_6Te^+$ ,  $C_2F_3Te^+$ ,  $TeF_2^+$ ,  $TeF^+$ ,  $Te^+$ ) entsprechen.

Raman-Spektrum (Festkörper,  $cm^{-1}$ ): 141w, 224w ( $\delta$  Te-C), 319m,sh, 332s ( $\delta$  Te-F), 362w, 370m ( $\nu$  Te-F), 419m, 452w ( $\nu$  Te-F), 510w ( $\nu$  Te-C), 562w, 623s,br ( $\nu$  Te-F), 669s,br ( $\nu$  Te-F), 677s,sh, 768w, 1127w ( $\nu$  C-F), 1215w ( $\nu$  C-F), 1253w ( $\nu$  C-F), 1318w. Die Aufnahme eines IR-Spektrums scheiterte an der leichten Zersetzlichkeit.

#### DANKSAGUNG

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- 1 Teil der Dissertation von G. Klein, Universität Dortmund, 1984.
- 2 C.H.W. Jones, R.D. Sharma und D. Naumann, in Vorbereitung.
- 3 G. Klein und D. Naumann, in Vorbereitung
- 4 W. Tötsch und F. Sladky, Z. Naturforsch. 38b, (1983) 1025.
- 5 S.F. Campbell, A.G. Hudson, E.F. Mooney, A.E. Pedler, R. Stephens und K.N. Wood, Spectrochim. Acta 23A, (1967) 2119.
- 6 R.A. Mitsch, J. Am. Chem. Soc. 87, (1965) 328.
- 7 K.W. Jolly, L.H. Sutcliffe und S.M. Walker, J.C.S. Trans. Faraday Soc. 64, (1968) 269.
- 8 G. Gambaretto, Ann. Chim. (Rome) 61, (1971) 733.
- 9 V.S. Plashkin, J. Org. Chem. USSR 6, (1970) 1010.
- 10 E.L. Muettert et al. und W.D. Phillips, J. Am. Chem. Soc. 81, (1959) 1084.
- 11 D.A. Long und D. Steele, Spectrochim. Acta 19, (1963) 1955.