

Um einen möglichen Additions-Eliminierungsmechanismus<sup>[5]</sup> bei der Solvolyse des 1-Cyclobutenyl-nonaflates auszuschließen, wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von (2) in einem pH-Bereich von 3.2 bis 9.2 gemessen. Wie Tabelle 3 zeigt, ist die Solvolysengeschwindigkeit praktisch unabhängig vom pH<sup>[6]</sup>.

Tabelle 3. Solvolysengeschwindigkeit von (2) in Abhängigkeit vom pH in 50-proz. Äthanol bei 52.2°C [a].

pH	$k_1 \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{) [b]}$
3.2	2.66
4.2	2.55
5.2	2.69
6.2	2.57
7.2	2.74
8.2	2.86
9.2	2.83

[a] Bestimmt nach dem kontinuierlichen Verfahren [4].

[b] Mittlerer Fehler: 1.7%.

Für die Bildung eines Vinyl-Kations bei der Solvolyse von (2) spricht auch die mit der Ionisierungsstärke des Lösungsmittels steigende Solvolysengeschwindigkeit (Tabelle 1). Der berechnete  $m$ -Wert (Winstein-Grunwald) von 0.61 ist in guter Übereinstimmung mit Werten, die für einen  $S_N1$ -Prozeß bei Vinyl-Derivaten zu erwarten sind<sup>[5,7]</sup>.

Die hohe Solvolysengeschwindigkeit des 1-Cyclobutenyl-nonaflates (2) deutet auf eine Stabilisierung des intermediär entstehenden Vinyl-Kations. Ein stabilisiertes 1-Cyclobutenyl-Kation wurde von uns bereits bei der Umlagerung von Homopropargyl-Verbindungen zu Cyclobutanonen und Cyclopropylketonen vorgeschlagen<sup>[5,8]</sup>. CNDO-Berechnungen für das 1-Cyclobutenyl-Kation (3) haben gezeigt<sup>[9]</sup>, daß eine verbrückte Form (5) stabiler



als (3) sein sollte. Die hohe Reaktivität von (2) deutet deshalb auf die Bildung eines nichtklassischen Vinyl-Kations (5), in dem die Bedingungen für die Überlappung der Orbitale besonders günstig sind<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 12. Juni 1972 [Z 659]

[1] Vinylkationen, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: E. Lamparter u. M. Hanack, Chem. Ber., im Druck.

[2] W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack u. P. J. Stang, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1513 (1971).

[3] L. R. Subramanian u. M. Hanack, Chem. Ber. 105, 1465 (1972).

[4] H. J. Schneider, H. Schneider-Bernlöhr u. M. Hanack, Liebigs Ann. Chem. 722, 234 (1969).

[5] M. Hanack, Accounts Chem. Res. 3, 209 (1970).

[6] Z. Rappoport, T. Bäßler u. M. Hanack, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4985 (1970); C. A. Grob u. H. R. Pfaendler, Helv. Chim. Acta 54, 2060 (1971).

[7] Z. Rappoport u. A. Gal, J. Org. Chem. 37, 1174 (1972).

[8] M. Hanack, V. Vött u. H. Ehrhardt, Tetrahedron Lett. 1968, 4617; M. Hanack, S. Bocher, I. Herterich, K. Hummel u. V. Vött, Liebigs Ann. Chem. 733, 5 (1970).

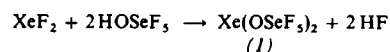
[9] H. Fischer, K. Hummel u. M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1969, 2169.

## Xenon-bis(pentafluororthoselenat) und Xenon-fluorid-pentafluororthoselenat

Von Konrad Seppelt<sup>[\*]</sup>

Zieht man die thermodynamische Stabilität des Xenondifluorids nicht in Betracht, so sind alle anderen Xenon(II)-Verbindungen instabil – mit Ausnahme der Pentafluororthotellurate<sup>[1]</sup>. Eine Erklärung dieses Verhaltens steht noch aus. Die vor kurzem entdeckte Pentafluororthoselensäure<sup>[2]</sup> sollte aufgrund ihrer höheren Säurestärke besser zur Darstellung beständiger Verbindungen hoher Valenz geeignet sein.

Umsetzung von Xenondifluorid<sup>[3]</sup> mit einem geringen Überschuß an HOSeF<sub>5</sub> in einer Ganz-Teflon-Destillationsapparatur führt sofort zu Xenon-bis(pentafluororthoselenat) (1).



(1) ist ein stabiler, kristalliner Festkörper, der sich wegen seines hohen Schmelzpunktes ( $T_p = 69^\circ\text{C}$ ) sowie Dampfdrucks ( $0^\circ\text{C}$ : 0.05 Torr,  $25^\circ\text{C}$ : 0.35 Torr) sehr gut durch Vakuumsublimation reinigen läßt. Man erhält die Verbindung so in Form gelber, größerer Kristalle. Sie wurde durch das Massenspektrum [ $m/e = 316\text{--}329$  ( $\text{XeOSeF}_5$ , 100%), 171–177 ( $\text{SeF}_5$ , 8%), 168–174 ( $\text{OSeF}_4$ , 3%), 149–155 ( $\text{OSeF}_3$ , 17%), 141–148 ( $\text{XeF}$ , 22%), 133–139 ( $\text{SeF}_3$ , 37%), 130–136 ( $\text{OSeF}_2$ , 27%), 129–136 ( $\text{Xe}$ , 59%) sowie  $\text{SeF}_2$ ,  $\text{OSeF}$ ,  $\text{SeF}$ ,  $\text{SeO}$ ,  $\text{Se}$ ; 75eV], IR-Spektrum [Suspension in Kel-F-Öl ( $\text{cm}^{-1}$ ): 787 m, 725 sst, 700 st, 612 st, 550 m, 430 st, 402 s, 307 m, 270 s, 249 m], Raman-Spektrum [Lösung in  $\text{CFCl}_3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 750 s dp, 725 m p, 692 m p, 639 st p, 613 s dp ( $\nu\text{SeF}$  und  $\nu\text{SeO}$ ), 510 st p, 493 m dp ( $\nu\text{XeO}$ ), 429 s p, 412 s p, 375 s dp, 299 st p ( $\delta\text{SeF}$  und  $\delta\text{SeO}$ ), 197 s dp, 157 sst p, 130 st p, 77 m dp ( $\delta\text{XeO}$  und  $\tau$ )],  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum [Lösung in  $\text{CFCl}_3$ , intern; 56.4 MHz: Multiplett mit  $\text{AB}_4$ -Charakter,  $\delta_A = -80.5$ ,  $\delta_B = -69.4$  ppm;  $J_{F_A - F_B} = 234$  Hz,  $R = J/\Delta\delta = 0.346$ ,  $J_{\text{Se} - F_A} = 1323$ ,  $J_{\text{Se} - F_B} = 1318$  Hz] und die Elementaranalyse (F, Se, Xe) charakterisiert.

(1) ist hydrolyseempfindlich und reagiert mit oxidierbaren Stoffen unter Explosion. Lösungen in Frigenen sind stabil, temporär auch solche in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Die hohe Löslichkeit in unpolaren Solventen weist (1) als eine im wesentlichen kovalente Verbindung aus. Die Schmelze von (1) ist im trockenen Glasröhrchen bis  $100^\circ\text{C}$  beständig, oberhalb  $130^\circ\text{C}$  erfolgt rascher Zerfall unter Xenonaustritt und starkem Angriff der Glasoberfläche. Auffallend an (1) ist seine gelbe Farbe, besonders in konzentrierten Lösungen. Sie läßt sich nach dem UV-Spektrum auf eine Absorption bei 3630 Å zurückführen, die als schwächster Ausläufer einer Kaskade von Absorptionen beobachtet wird (2320, 2420, 2530, 2770, 3130, 3630 Å; Lösung in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Die längerwelligen Absorptionen müssen vom gebundenen Xenon herrühren, da bisher alle die  $\text{F}_2\text{SeO}$ -Gruppe enthaltenden Verbindungen keine solchen Absorptionen zeigten.

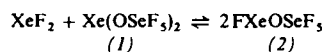
Eine äquimolare Mischung von Xenondifluorid und (1) verflüssigt sich im Teflonröhrchen innerhalb weniger Stunden vollständig. Der Reaktionsverlauf konnte anhand des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums verfolgt werden. Es bildet sich

[\*] Dr. K. Seppelt [\*\*]

Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[\*\*] Herrn Dr. R. Geist danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Xenon-fluorid-pentafluoroorthoselenat (2) in ca. 80% Ausbeute.



Ein reineres Produkt erhält man mit einem Überschuß an  $\text{XeF}_2$ , (1) wird dann fast vollständig verbraucht, während  $\text{XeF}_2$  beim Abkühlen auf 0°C auskristallisiert. So hergestelltes (2) ist zu etwa 90% rein, dismutiert jedoch bald wieder entsprechend der Gleichgewichtsreaktion.

(2) ist eine schwach gelbe, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit,  $\text{Fp} \approx -13^\circ\text{C}$ . Trotz seiner mangelnden Reinheit gelang es, die spektroskopischen Daten zu bestimmen. Massenspektrum:  $m/e = 335-348$  ( $\text{FXeOSeF}_5$  5%), 316 bis 329 ( $\text{XeOSeF}_5$  55%), 278-291 ( $\text{XeOSeF}_3$  2%), 171-177 ( $\text{SeF}_5$  36%), 149-155 ( $\text{OSeF}_3$  40%), 141-148 ( $\text{XeF}$  100%) sowie  $\text{SeF}_3$ ,  $\text{OSeF}_2$ ,  $\text{Xe}$ . IR-Spektrum (kapillar zwischen mit FEP-Folie beschichteten CsJ-Fenstern;  $\text{cm}^{-1}$ ): 772 st, 717 sst, 699 st, 610 m, 543 st, 422 st, 400 s, 250 s. Raman-Spektrum ( $\text{cm}^{-1}$ ): 785 s dp, 764 s dp, 710 s p, 692 m p, 614 m p ( $\nu\text{SeF}$  und  $\nu\text{SeO}$ ), 541 s dp, 501 sst p ( $\nu\text{XeF}$  und  $\nu\text{XeO}$ ), 421 s dp, 416 m p, 399 s dp, 375 s dp ( $\delta\text{SeF}$  und  $\delta\text{SeO}$ ), 173 s p ( $\delta\text{OXeF}$ ) und 92 m dp ( $\gamma\text{OXeF}$ ).

Besonders aufschlußreich ist das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CFCl}_3$ , extern):  $\text{AB}_4$ -Multipllett,  $\delta_A = -85.5$ ,  $\delta_B = -68.5$  ppm;  $J_{\text{F}_A-\text{F}_B} = 226$  Hz,  $R = 0.246$ ,  $J_{^{17}\text{Se}-\text{F}_A} = 1280$ ,  $J_{^{17}\text{Se}-\text{F}_B} = 1300$  Hz; sowie ein Singulett,  $\delta_{\text{Xe}-\text{F}} = +155.8$  ppm. Das Xenonisotop 129 (26% Häufigkeit, Kernspin  $\pm 1/2$ ) gibt Anlaß zu einem Dublett symmetrisch zur  $\text{Xe}-\text{F}$ -Hauptabsorption:  $J_{129\text{Xe}-\text{F}} = 5790$  Hz. Eine Kopplung zwischen

den am Xenon und am Selen gebundenen Fluoratomen wird nicht beobachtet.

Im Vergleich mit den analogen Fluorotelluraten scheint es sich hier um ähnlich stabile Edelgasverbindungen zu handeln; Stabilitätsuntersuchungen in inerten Gefäßen sollten differenziertere Aussagen zulassen.

Eingegangen am 25. Mai 1972 [Z 665]

- [1] F. Sladky, Monatsh. Chem. 101, 1559 (1970).  
 [2] K. Seppelt, Angew. Chem. 84, 212 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 630 (1972).  
 [3] Hergestellt nach: W. E. Falconer u. W. A. Sunder, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1380 (1967).

#### 4-Dialkylamino-chinoline und 3,3-disubstituierte 4(3H)-Chinolone aus 4H-3,1-Benzoxazinonen und Inaminen

Von Gerhard Höfle, Oswald Hollitzer und Wolfgang Steglich<sup>[\*]</sup>

Die 2-Trifluormethyl-4H-3,1-benzoxazinone (1a) bis (1d)<sup>[1]</sup> setzen sich mit N,N-Diäthyl-1-propinylamin (2) in Äther bereits bei  $-20^\circ\text{C}$  unter lebhafter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung innerhalb weniger Minuten zu 4-Diäthylamino-chinolinen (3) um. In Acetonitril oder Isopropanol entstehen daneben beträchtliche Mengen 3,3-disubstituierter 4(3H)-Chinolone (4).

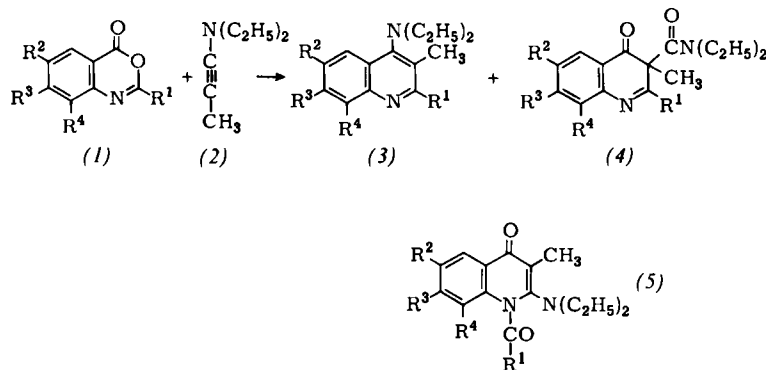


Tabelle 1. Produktverteilung bei der Reaktion von 4H-3,1-Benzoxazinonen (1) mit Inamin (2) [a].

Ausgangs- verb. [b]	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Reaktionsmedium	Zeit	Temp. (°C)	Mengenverhältnis (3) (4) (5)		
(1a)	CF <sub>3</sub>	H	H	H	CCl <sub>4</sub> ; Äther; tert.-Butanol	10 min	0	100		
					Isopropanol			75	25	
					Acetonitril			60	40	
(1b)	CF <sub>3</sub>	H	Cl	H	Äther	10 min	0	93	7	
(1c)	CF <sub>3</sub>	Cl	H	Cl	Äther	10 min	0	95	5	
					Acetonitril			60	40	
(1d)	CF <sub>3</sub>	Br	H	Br	Äther	10 min	0	95	5	
					Acetonitril			55	45	
(1e)	H	H	H	H	THF	20 h	25	85	15	
(1f)	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Benzol	20 h	80	75	25	
(1g)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	Toluol	80 h	110	35	30	35
					Acetonitril	160 h	25	20	80	

[a] Aus dem NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches bestimmt.

[b] (1b), (1c) und (1d) wurden analog (1a) [1] aus den Anthranilsäuren und Trifluoressigsäureanhydrid dargestellt.

[\*] Dr. G. Höfle, Dipl.-Chem. O. Hollitzer und Prof. Dr. W. Steglich  
 Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität  
 1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135