

Um einen möglichen Additions-Eliminierungsmechanismus^[5] 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 Solvolysegeschwindigkeit praktisch unabhängig vom pH^[6].

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

pH	$k_1 \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)} [\text{b}]$
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 Solvolysegeschwindigkeit (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^[5, 7].

Die hohe Solvolysegeschwindigkeit 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^[5, 8]. CNDO-Berechnungen für das 1-Cyclobutenyl-Kation (3) haben gezeigt^[9], 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^[9].

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).

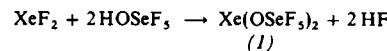
[9] H. Fischer, K. Hummel u. M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1969, 2169.

Xenon-bis(pentafluoroorthoselenat) und Xenon-fluorid-pentafluoroorthoselenat

Von Konrad Seppelt^[*]

Zieht man die thermodynamische Stabilität des Xenondifluorids nicht in Betracht, so sind alle anderen Xenon(II)-Verbindungen instabil – mit Ausnahme der Pentafluoroorthotellurate^[11]. Eine Erklärung dieses Verhaltens steht noch aus. Die vor kurzem entdeckte Pentafluoroorthoselensäure^[2] sollte aufgrund ihrer höheren Säurestärke besser zur Darstellung beständiger Verbindungen hoher Valenz geeignet sein.

Umsetzung von Xenondifluorid^[3] mit einem geringen Überschuß an HOSeF₅ in einer Ganz-Teflon-Destillationsapparatur führt sofort zu Xenon-bis(pentafluoroorthoselenat) (1).



(1) ist ein stabiler, kristalliner Festkörper, der sich wegen seines hohen Schmelzpunktes ($\text{Fp} = 69^\circ\text{C}$) sowie Dampfdrucks (0°C : 0.05 Torr, 25°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 [$m/e = 316-329$ (XeOSeF_5 100%), 171–177 (SeF_3 , 8%), 168–174 (OSeF_4 3%), 149–155 (OSeF_3 , 17%), 141–148 (XeF 22%), 133–139 (SeF_3 , 37%), 130–136 (OSeF_2 , 27%), 129–136 (Xe 59%) sowie SeF_2 , OSe_2 , SeF , SeO , Se ; 75eV], IR-Spektrum [Suspension in Kel-F-Öl (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 CFCl_3 (cm^{-1}): 750 s dp, 725 m p, 692 m p, 639 st p, 613 s dp (vSeF und vSeO), 510 st p, 493 m dp (vXeO), 429 s p, 412 s p, 375 s dp, 299 st p (δSeF und δSeO), 197 s dp, 157 st p, 130 st p, 77 m dp (δXeO und τ)], ¹⁹F-NMR-Spektrum [Lösung in CFCl_3 , intern; 56.4 MHz: Multiplett mit AB_4 -Charakter, $\delta_A = -80.5$, $\delta_B = -69.4$ ppm; $J_{\text{F}_A-\text{F}_B} = 234$ Hz, $R = J/\Delta\delta = 0.346$, $J_{\gamma\text{Se}-\text{F}_A} = 1323$, $J_{\gamma\text{Se}-\text{F}_B} = 1318$ 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 CCl_4 und CH_3CN . Die hohe Löslichkeit in unpolaren Solventien weist (1) als eine im wesentlichen kovalente Verbindung aus. Die Schmelze von (1) ist im trockenen Glasröhrchen bis 100°C beständig, oberhalb 130°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 \AA zurückführen, die als schwächster Ausläufer einer Kaskade von Absorptionen beobachtet wird (2320, 2420, 2530, 2770, 3130, 3630 \AA ; Lösung in CH_3CN). Die längerwelligen Absorptionen müssen vom gebundenen Xenon herühren, da bisher alle die F_5SeO -Gruppe enthaltenden Verbindungen keine solchen Absorptionen zeigen.

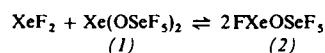
Eine äquimolare Mischung von Xenondifluorid und (1) verflüssigt sich im Teflonröhrrchen innerhalb weniger Stunden vollständig. Der Reaktionsverlauf konnte anhand des ¹⁹F-NMR-Spektrums verfolgt werden. Es bildet sich

[*] 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 XeF_2 , (1) wird dann fast vollständig verbraucht, während 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: $m/e = 335-348$ (FXeOSeF_5 , 5%), 316 bis 329 (XeOSeF_5 , 55%), 278-291 (XeOSeF_3 , 2%), 171-177 (SeF_5 , 36%), 149-155 (OSeF_3 , 40%), 141-148 (XeF , 100%) sowie SeF_3 , OSeF_2 , Xe . IR-Spektrum (kapillar zwischen mit FEP-Folie beschichteten CsJ -Fenstern; cm^{-1}): 772 st, 717 sst, 699 st, 610 m, 543 st, 422 st, 400 s, 250 s. Raman-Spektrum (cm^{-1}): 785 s dp, 764 s dp, 710 s p, 692 m p, 614 m p (vSeF und vSeO), 541 s dp, 501 sst p (vXeF und vXeO), 421 s dp, 416 m p, 399 s dp, 375 s dp (δSeF und δSeO), 173 s p (δOXeF) und 92 m dp (γOXeF).

Besonders aufschlußreich ist das ^{19}F -NMR-Spektrum (CFCl_3 , extern): AB₄-Multiplett, $\delta_A = -85.5$, $\delta_B = -68.5$ ppm; $J_{F_A-F_B} = 226$ Hz, $R = 0.246$, $J_{^{77}\text{Se}-F_A} = 1280$, $J_{^{77}\text{Se}-F_B} = 1300$ Hz; sowie ein Singulett, $\delta_{\text{Xe}-F} = +155.8$ ppm. Das Xenonisotop 129 (26% Häufigkeit, Kernspin $\pm 1/2$) gibt Anlaß zu einem Dublett symmetrisch zur $\text{Xe}-\text{F}$ -Hauptabsorption: $J_{^{129}\text{Xe}-F} = 5790$ 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 inertnen 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^[*]

Die 2-Trifluormethyl-4H-3,1-benzoxazinone (1a) bis (1d)^[1] setzen sich mit *N,N*-Diäthyl-1-propinylamin (2) in Äther bereits bei -20°C unter lebhafter 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).

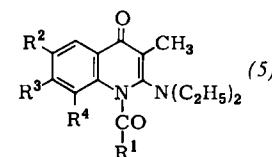
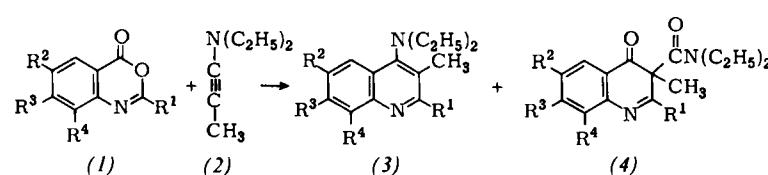


Tabelle 1. Produktverteilung bei der Reaktion von 4H-3,1-Benzoxazinonen (1) mit Inamin (2) [a].

Ausgangsverb. [b]	R^1	R^2	R^3	R^4	Reaktionsmedium	Zeit	Temp. (°C)	Mengenverhältnis (3) (4) (5)
(1a)	CF_3	H	H	H	CCl_4 ; Äther; tert.-Butanol Isopropanol Acetonitril	10 min	0	100
							75	25
							60	40
(1b)	CF_3	H	Cl	H	Äther	10 min	0	93
(1c)	CF_3	Cl	H	Cl	Äther Acetonitril	10 min	0	95
							60	40
(1d)	CF_3	Br	H	Br	Äther Acetonitril	10 min	0	95
							55	45
(1e)	H	H	H	H	THF	20 h	25	85
(1f)	CH_3	H	H	H	Benzol	20 h	80	75
(1g)	C_6H_5	H	H	H	Toluol Acetonitril	80 h 160 h	110 25	30 20
								35 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