

untersuchten Verbindungen stützt die Vorstellung einer Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung.

Eingegangen am 21. Februar 1974 [Z 43]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 50726-28-8 / (2): 50701-14-9 / (3): 52175-60-7.

- [1] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner u. H. Lorenz, *Angew. Chem.* 85, 618 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 564 (1973).
- [1a] Wir danken Dr. G. Kreis und Dipl.-Chem. K. Richter für die Züchtung von Einkristallen.
- [2] S. P. Arnesen u. H. M. Seip, *Acta Chem. Scand.* 20, 2711 (1966).
- [3] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* 41, 3199 (1964).
- [4] B. P. Stoicheff, *Tetrahedron* 17, 135 (1962).
- [5] J. J. Daly, F. Sanz, R. P. A. Sneeden u. H. H. Zeiss, *Chem. Commun.* 1971, 243.
- [6] J. J. Daly u. R. P. A. Sneeden, *J. Chem. Soc. A* 1967, 736.
- [7] J. Krausse, G. Marx u. G. Schödl, *J. Organometal. Chem.* 21, 159 (1970).
- [8] J. Krausse u. G. Schödl, *J. Organometal. Chem.* 27, 59 (1971).
- [9] V. A. Semion u. Y. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* 9, 1046 (1968).
- [10] Vgl.: G. Huttner u. B. Krieg, *Chem. Ber.* 105, 67 (1972).
- [11] A. Whitaker u. J. W. Jeffery, *Acta Crystallogr.* 23, 977 (1967).

Die sieben äquidistanten Linien (relative Intensität 1.1 : 12.3 : 54.0 : 100 : 55.0 : 12.8 : 1.0) im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 1) sind nur so zu deuten, daß alle Fluoratome magnetisch

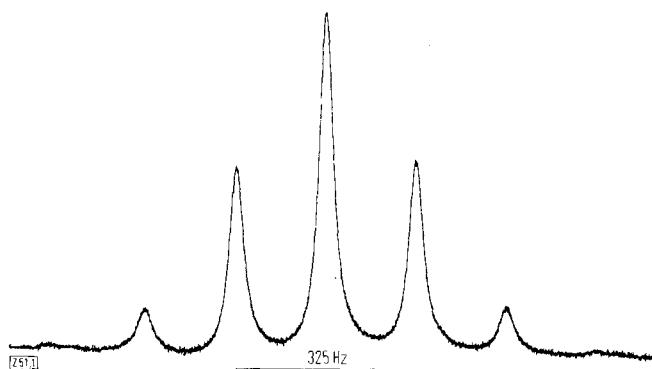


Abb. 1. ^{19}F -NMR-Spektrum von Xenonhexafluorid in $(\text{F}_5\text{S})_2\text{O}$ bei $-118\text{ }^\circ\text{C}$.

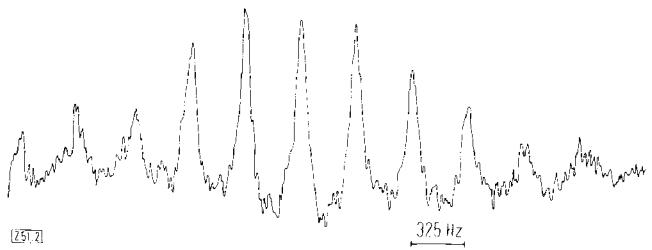


Abb. 2. ^{129}Xe -NMR-Spektrum von Xenonhexafluorid in $(\text{F}_5\text{S})_2\text{O}$ bei $-118\text{ }^\circ\text{C}$.

Struktur von Xenonhexafluorid in Lösung: Xe_4F_{24}

Von *Herbert H. Rupp und Konrad Seppelt¹⁾*

Die Struktur von Xenonhexafluorid im festen Zustand gilt als geklärt: Im Kristall treten tetramere und hexamere Einheiten $[\text{XeF}_5\text{F}^-]_n$ auf^[11]. Hingegen bestehen an der Struktur des monomeren XeF_6 im Gaszustand noch Zweifel: Diskutiert werden drei schnell ineinander umwandelbare elektronische Isomere^[21], was neuerdings wieder strittig ist^[3]. Über die Struktur im flüssigen oder gelösten Zustand ist bisher wenig bekannt. Wir haben dieses Problem nun anhand von ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie untersucht.

Als gegen XeF_6 resistentes, bei möglichst tiefer Temperatur erstarrendes Lösungsmittel geringer Polarität, das weder die Bildung von Fluorbrücken noch intermolekularen Fluoraustausch begünstigen sollte (wie z. B. HF oder BrF_5), wählten wir Bis(pentafluoroschwefel)oxid, $(\text{F}_5\text{S})_2\text{O}$ ($\text{Fp} = 115$, $\text{Kp } 31\text{ }^\circ\text{C}$)^[4]. Xenonhexafluorid löst sich bei Raumtemperatur in $(\text{F}_5\text{S})_2\text{O}$ mit gelbgrüner Farbe, die auf das Vorhandensein von monomerem XeF_6 hinweist, das als Gas auch gelbgrün ist. Die ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-Spektren zeigen jeweils ein breites Signal ($\delta_{\text{F}} = -118.3\text{ ppm}$ gegen CFCl_3 ^[5], Linienbreite $\approx 200\text{ Hz}$; $\delta_{\text{Xe}} = -5296\text{ ppm}$ gegen Xenongas^[5], gelöst in CF_2Cl_2 , Linienbreite $\approx 70\text{ Hz}$). Bei Temperaturniedrigung auf $-45\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Lösung farblos, in beiden Spektren findet man jetzt schärfere Signale in etwas verschobener Lage ($\delta_{\text{F}} = -109.3\text{ ppm}$, Linienbreite $\approx 20\text{ Hz}$; $\delta_{\text{Xe}} = -5292\text{ ppm}$, Linienbreite $\approx 40\text{ Hz}$). Offensichtlich hat ein Aggregationsprozeß das bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit polymeren Spezies vorliegende monomere XeF_6 verbraucht. Bei weiterer Temperaturniedrigung verbreitern sich wiederum beiderlei NMR-Signale ohne Änderung der chemischen Verschiebung, ein Koaleszenzpunkt wird bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Wir interpretieren dies als Einfrieren des intermolekularen Fluoraustausches. Bei der tiefstmöglichen Temperatur $\sim 118\text{ }^\circ\text{C}$ werden schließlich die Multipletts der Abbildungen 1 und 2 beobachtet.

sowie chemisch äquivalent sind und mit vier äquivalenten Xenonatomen koppeln ($J_{^{129}\text{Xe}-\text{F}} = 325 \pm 3\text{ Hz}$). Unter Berücksichtigung der natürlichen Häufigkeit von ^{129}Xe (26.24%, Kernspin 1/2) erwartet man dafür theoretisch ein Neunlinienspektrum (0.05:1.4:12.7:53.8:100:53.8:12.7:1.4:0.05); Kopplung mit ^{131}Xe (Kernspin 3/2) wird wegen Quadrupolrelaxation nicht beobachtet.

Wenn jedes Fluoratom gleichzeitig mit 4 Xenonatomen koppelt, müßte jedes Xenonatom mit 24 Fluoratomen koppeln (!). Daher sollte im ^{129}Xe -NMR-Spektrum ein Multiplett von 25 Linien auftreten, deren Intensitätsverhältnis durch den Binomialsatz der Ordnung 24 gegeben ist. Trotz geringer Löslichkeit der Verbindung bei so tiefer Temperatur, der relativ geringen Isotopenhäufigkeit von ^{129}Xe , der mäßigen spezifischen Empfindlichkeit dieser Kernresonanz sowie der Verteilung der Intensität auf zu viele Multiplettlinien konnte durch Anwendung der FT-Technik ein Spektrum registriert werden (Abb. 2). Mit vertretbarem Zeitaufwand lassen sich allerdings nur 11–13 äquidistante Linien des Multipletts erfassen ($J_{\text{Xe}-\text{F}} = 325 \pm 5\text{ Hz}$). So haben bereits die 6. und 20. Linie nur noch eine Intensität von 0.3, bezogen auf die zentrale 13. Linie = 100, während der 1. und 25. Linie die relative Intensität 3.7×10^{-5} zukommt. Aus der Intensitätsverteilung geht hervor, daß es sich um ein Spektrum ungerader Multiplicität – größer als 19 oder 21 – handelt.

Wir schließen aus diesen Befunden, daß Xenonhexafluorid bei $-118\text{ }^\circ\text{C}$ in Lösung als Tetramer Xe_4F_{24} vorliegt, in dem alle Xenon- sowie alle Fluoratome äquivalent sind! Dafür sind mehrere Strukturen mit tetraedrischer Anordnung der Xenonatome denkbar. Alle Molekülmödelle erfordern, daß in der NMR-Zeitskala schneller intramolekularer Fluoraustausch stattfindet; denn jedes Fluoratom „sieht“ 4 gleiche Xenonatome, jedes Xenonatom 24 gleiche Fluoratome. Xe_4F_{24}

[*] Dr. K. Seppelt und Dr. H. H. Rupp
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg 1. Im Neuenheimer Feld 275

ist so ein extremes Beispiel für ein nichtstarres Molekül unseres Wissens das größte überhaupt.

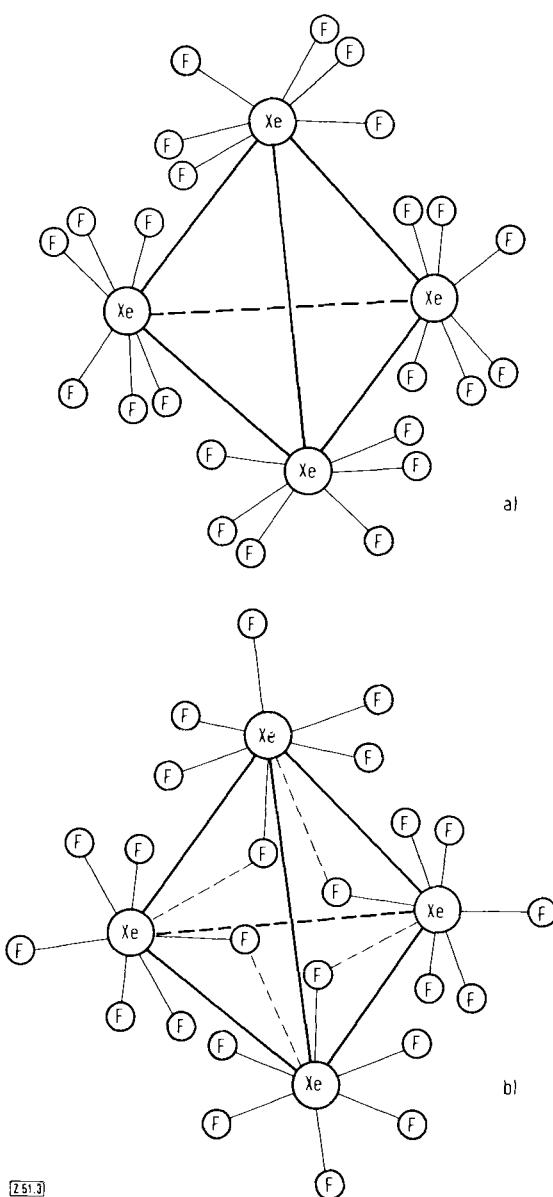


Abb. 3. Zwei Momentanstrukturen von Xe_4F_{24} in Lösung.

Der Zusammenhalt des Moleküls könnte durch die nicht für die $\text{Xe}-\text{F}$ -Bindungen gebrauchten Orbitale bewirkt werden. Plausibel erscheint je eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung auf jeder Tetraederfläche. Die Xenonatome wären neunfach koordiniert (sp^3d^5) (Abb. 3a). Der intramolekulare Fluoraustausch wäre über die Tetraederflächen möglich (Abb. 3b). Diese Momentanstruktur ist einem Ausschnitt aus der Struktur von kristallinem Xenonhexafluorid ähnlich^[1]. Der Fluoraustausch im Molekül Xe_4F_{24} lässt sich als simultane Pseudo-rotation aller Fluoratome („Zahnradmechanismus“) auffassen.

Eingegangen am 4. März
in veränderter Form am 8. April 1974 [Z 51]

[1] R. D. Burbank u. G. R. Jones, *Science* **168**, 248 (1970); P. A. Agron, C. K. Johnson u. H. A. Levy, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1**, 145 (1965).

[2] H. H. Claassen, G. L. Goodman u. H. Kim, *J. Chem. Phys.* **56**, 5042 (1972); G. L. Goodman, *ibid.* **56**, 5038 (1972).

[3] W. H. E. Schwarz, persönliche Mitteilung.

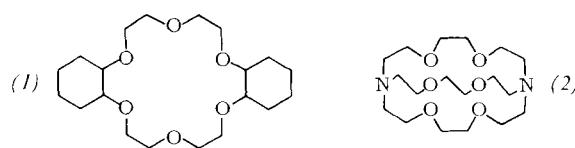
[4] H. L. Roberts, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2774.

[5] Negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung zu tieferem Feld (höherer Frequenz).

Die Auflösung von Alkalimetallen in aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Kryptatbildung

Von Bernd Kaempf, Serge Raynal, André Collet, François Schué, Sylvie Boileau und Jean-Marie Lehn^[*]

Makrocyclische und makrobicyclische Liganden wie (1) und (2), die stabile Komplexe mit Alkalimetall-Ionen bilden, können zum Auflösen von Alkalimetallen in Aminen oder Äthern verwendet werden^[1-3]. Kronenäther wie (1) ergeben blaue Lösungen, die hauptsächlich das Metall-Anion M^{\ominus} als Gegenion des Kationkomplexes enthalten. Die Bildung der stabilen Alkalimetall-Kryptat-Komplexe von (2) verschiebt die Gleichgewichte zugunsten der Erzeugung solvatisierter Elektronen^[3]. Gelbe bis rote Lösungen, die ein ESR-Signal zeigen, werden beim Zusammenbringen von Polyäthylenoxid in Benzol mit Na/K-Legierung erhalten. Schwachfarbige Lösungen entstehen aus Na/K-Legierung, Polyäthylenoxid und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen^[4].



Wir berichten hier über die Auflösung von Alkalimetallen in Benzol oder Toluol in Gegenwart der Liganden (1) und (2) sowie über einige Eigenschaften solcher Lösungen. Alle Experimente wurden im Vakuum durchgeführt.

Ein Kaliumfilm, der von etwa 10 ml Benzol bedeckt war, ging bei Zugabe von ca. 15 mg des Kryptanden (2) langsam mit dunkelblauer Farbe in Lösung. Ähnlich verhielt sich das System mit Natrium statt Kalium und/oder mit Toluol statt Benzol. Kalium löst sich auch in Benzol oder Toluol, wenn der Kryptand (2) durch den Kronenäther (1) ersetzt wird. Natrium, Kalium, Rubidium oder Cäsium konnten auch in Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran (s. auch^[1, 3]) oder Tetrahydropyran in Gegenwart von (2) oder anderen Kryptanden^[5] aufgelöst werden.

Die ESR-Spektren von $\text{K}/(1)$ /Benzol und $\text{K}/(1)$ /Toluol bestehen bei -70°C aus einem intensiven Multiplett mit verbreiterten Linien. Die Spektren entsprechen dem Radikal anion von Benzol (7 Linien, $a_{\text{H}} \approx 3.8$ G) bzw. von Toluol (5 Linien, s. Abb. 1a). Mit (2) statt mit (1) ergibt dieses System nur eine intensive Linie (s. Abb. 1b). Eine Kopplung mit dem Kation-Kernspin wurde nicht beobachtet.

Diese Ergebnisse können wie folgt interpretiert werden: Die Auflösung von Kalium in Benzol oder Toluol beruht auf der Entstehung eines stabilen Kronenäther- oder Kryptat-

[*] Dr. B. Kaempf [**] und S. Raynal, SNPE
Centre de Recherche du Bouchet
F-91 710 Vert le Petit (Frankreich)

Dr. A. Collet und Prof. Dr. F. Schué
Laboratoire de Chimie Macromoléculaire,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc
F-34060 Montpellier (Frankreich)

Dr. S. Boileau
Laboratoire de Chimie Macromoléculaire,
Université Paris VI (Frankreich)

Prof. Dr. J.-M. Lehn
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
1 rue Blaise Pascal
F-67 Strasbourg (Frankreich)

[**] Neue Adresse: Secrétariat des Relations Industrielles
F-67 Strasbourg (Frankreich)