

Tabelle 1. Trennung enantiomerer Lactone (3) und Carbonsäuren (5) durch Chromatographie diastereomerer Amide (1)/(2) (A²=Ph, A¹=CH₂OH oder CH₃) und deren Spaltung unter sauren Bedingungen (vgl. Arbeitsvorschrift).

n	R ¹	R ²	Trenn- reagens	(1)/(2) [a]	Ausb. [%] (+)- (3) oder (5) [b]	Ausb. [%] (-) [c]	[x] _D [°] von (3) oder (5) aus erst- zweit- eluiertem Amid [c]	Konfiguration nach Lit. Regel in [1]			
(3a)	2	CH ₃	(4b)	67	76	67	− 23.1	+	(c = 9.7, EtOH, 23°C) [d]	(+)-(R) [d]	(+)-(R)
(3b)	2	n-C ₄ H ₉	(4b)	76	99	99	+ 12.5	− 12.5	(c = 5.0, MeOH, 20°C) [e]	(-)-(R) [e]	(-)-(R)
(3c)	2	CH ₂ Ph	(4b)	77	98	99	+ 67.7	− 67.9	(c = 5.0, CCl ₄ , 20°C)		(-)-(R)
(3d)	2	(CH ₂) ₃ Ph	(4b)	68	95	95	+ 7.4	− 7.3	(c = 10.0, CCl ₄ , 20°C)		(-)-(R)
(3e)	2	CHPh ₂	(4b)	69	100	100	+ 206	− 210	(c = 3.0, CCl ₄ , 20°C)		(+)-(R)
(3f)	3	CH ₂ Ph	(4b)	93	84	82	+ 63.4	− 63.1	(c = 3.0, MeOH, 20°C)		(+)-(R)
(5a)	n-C ₃ H ₇	CH ₃	(4a)	97	85	91	− 18.8 (25°C) [f]	+ 18.4	(unverd., 16°C) [g]	(+)-(S) [g]	(+)-(S)
(5b)	CH ₂ Ph	CH ₃	(4a)	93	92	98	− 25.2	+ 25.4	(unverd., 22°C) [h]	(-)-(R) [h]	(-)-(R)
(5c)	CHPh ₂	CH ₃	(4a)	97	95	94	+ 54.3	− 54.6	(c = 1.6, CHCl ₃ , 26.5°C) [i]	(-)-(S) [i]	(-)-(S)
(5d)	Ph	CH ₃	(4a)	92	96			+ 86.2	(c = 1.2, C ₆ H ₆ , 20°C) [j]	(+)-(S) [j]	(+)-(S)
(5d)					75 [k]			+ 94.3	(c = 2.5, C ₆ H ₆ , 20°C)		

[a] Chromatographisch reine Verbindungen; maximaler Unterschied von (1) und (2); 2%. [b] Analysenreine Produkte; Ausb. bezogen auf das Amid. [c] Es ist die Literatur zum jeweils höchsten uns bekannten Drehwert zitiert. [d] T. Kaneko, K. Wakabayashi, H. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 35, 1149 (1962); [x]_D²⁵ = -21.5° (c=5.5, EtOH). [e] [x]_D²⁵ = -12.8° (c=9.9, EtOH); A. I. Meyers, E. D. Mihelich, J. Org. Chem. 40, 1186 (1975); [x]_D²⁵ = -7.3 (c=9.7, EtOH). [f] P. A. Levene, R. E. Marker, J. Biol. Chem. 98, 5 (1932); [x]_D²⁵ = -18.4° (unverd.). [g] S. Ståhlberg-Stenhagen, E. Stenhagen, Ark. Kemi 23A, 7 (1947); [x]_D²⁵ = +18.5° (unverd.). [h] A. W. Schreckler, J. Org. Chem. 22, 33 (1957); [x]_D²⁵ = -24.56° (unverd.). [i] H. M. Walborsky, C. G. Pitt, J. Am. Chem. Soc. 84, 4832 (1962); [x]_D²⁵ = -52.6° (c=1.6, CHCl₃). [j] K. Petersen, Ark. Kemi 10, 283 (1956) (Nacharbeitung durch uns); [x]_D²⁵ = +94.2° (c=3.1, C₆H₆). [k] Nitrosamidulagerung; siehe [1], dort Fußnote 3.

für Amine, da sie bei der direkten Umsetzung zu Amidien partiell racemisieren (Lösung dieses Problems siehe [9]).

Arbeitsvorschrift

(1)/(2) aus (5): 1 mol (5) wird mit Oxalylchlorid in das rohe Acylchlorid umgewandelt und dessen Lösung in wasserfreiem Dioxan unter Rühren zu einer auf 5–10°C gehaltenen Lösung von 1.0 mol (4a) sowie 1.2 mol Triethylamin in Dioxan getropft. Die Amide (1)/(2) werden nach Abdampfen des Lösungsmittels und Zusatz von 1 N Salzsäure mit Dichlormethan extrahiert.

(1)/(2) aus (3): Eine Lösung von 1 mol (3), 2 mol (4a) oder (4b) sowie 1 mol 2-Hydroxypyridin in 0.5 l wasserfreiem Toluol wird unter Inertgas während 25 h zum Sieden erhitzt, dann partiell eingedampft und der Rückstand zwischen CH₂Cl₂ und 0.5 N Salzsäure verteilt.

Trennung von (1) und (2): Die (1)/(2)-Rohgemische werden auf den in [1] beschriebenen oder auf Merck-Lobar-Säulen chromatographiert (UV-Detektion, Eluens: Petroether(tief)/Ethylacetat im nach DC optimalen Verhältnis). Alternativ kann unter DC-Kontrolle des Trennerfolgs (in allen Fällen weit getrennte Flecken) fraktionierend kristallisiert werden.

Amidspaltung: Zur Gewinnung von (3) wird die gut gerührte Mischung von 1 mol diastereomer reinem (1) oder (2) und 21 l 1 N H₂SO₄ in Dioxan/Wasser (1:1) während 16 h auf 80–90°C erhitzt. Die extraktive Aufarbeitung mit Dichlormethan ergibt (3) im Neutralteil. Zur Gewinnung von (5) wird analog verfahren, aber im allgemeinen bis 3 N H₂SO₄ verwendet und zum Sieden erhitzt. Der Umsatz wird, da die Reaktionsgeschwindigkeit stark mit der Acylgruppe variiert (wenige min bis mehrere h Reaktionszeit), durch DC kontrolliert. Zur Rückgewinnung (ca. 90%) von (4a) werden die sauren wässrigen Phasen der extraktiven Aufarbeitung auf pH=9–10 gebracht und 6 mal mit n-Butanol/Ethylacetat/Heptan (2:1:0.02) extrahiert; die organische Phase wird mit wenig Wasser gewaschen und ungetrocknet eingedampft.

Eingegangen am 25. Oktober 1978 [Z 122b]

[4] Unter den von uns getesteten Handelsprodukten zeichnet sich das der Fa. Sigma durch hohe chemische und Enantiomerenreinheit aus; E.R.=99.2%, bestimmt durch HPLC nach G. Helmchen, W. Strubert, Chromatographia 7, 713 (1974).

[5] Bei den Verbindungen ohne Arylgruppe ist refraktometrische Detektion erforderlich.

[6] H. C. Openshaw, N. Whittaker, J. Chem. Soc. C 1969, 89.

[7] Enantiomer >99.9% reines (–)-(4b) erhält man aus Handelsprodukten (96–99%) durch einmaliges Ausfällen des Salzes mit D-Weinsäure.

[8] Dieses Vorgehen ist eine neue Methode zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit 2- und 3-substituierter Butyrolactone (vermutlich auch Valerolactone); andere Methoden siehe G. Saucy, R. Borer, D. P. Trullinger, J. B. Jones, K. P. Lok, J. Org. Chem. 42, 3206 (1977), zit. Lit.

[9] G. Helmchen, G. Nill, Angew. Chem. 91, 66 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 1 (1979).

Gezielte präparative Trennung enantiomerer Amine via Flüssigkeitschromatographie diastereomerer 4-Hydroxybutyramide^[**]

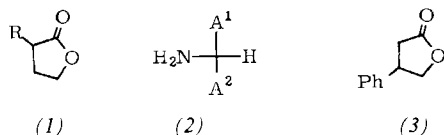
Von Günter Helmchen und Günter Nill^[*]

Wir berichteten, daß sich racemische 2-substituierte Butyrolactone (1), R ≠ Aryl, sehr leicht gezielt in Enantiomere zerlegen lassen, indem man sie mit einem enantiomer reinen Amin (2) zu diastereomeren 4-Hydroxybutyramiden umsetzt, diese Verbindungen flüssigkeitschromatographisch trennt und unter milden sauren Bedingungen in Lacton und Amin zurücksplattet^[1]. In Anbetracht der praktischen Bedeutung optisch aktiver Amine (2) ist die Umkehrung des Verfahrens, die Trennung enantiomerer Amine durch Umsetzung mit einem enantiomer reinen Lacton (1), von großem Interesse. Jedoch scheiterte die Realisierung dieser Konzeption zunächst an der Tatsache, daß enantiomer reine 2-Alkylbutyrolactone [untersucht an den Fällen: (1), R=CH₂C₆H₅ und n-Butyl] unter dem Einfluß der für die Umsetzung mit Aminen erforderlichen Katalysatoren (z. B. 2-Hydroxypyridin) partiell racemisieren.

[*] Dr. G. Helmchen, Dipl.-Chem. G. Nill
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Gezielte Trennung von Enantiomeren via Flüssigkeitschromatographie diastereomerer Derivate, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (Projekt He 880/6). – 5. Mitteilung: [1b].

Die bisher günstigste von mehreren Lösungen^[2] des Problems ergab sich aus dem Studium von diastereomeren Amiden mit unterschiedlicher Entfernung der Chiralitätszentren. Wie Tabelle 1 zeigt, führt das Versetzen des Chiralitätszentrums der Acylgruppe aus der α - in die β -Stellung zur Carbonylgruppe nur zu einem geringen, das Versetzen in die γ -Stellung zu einem sehr starken Abfall des Trennfaktors α . Demnach lassen sich nicht nur α -, sondern auch β -substituierte Carbonsäuren und Lactone über diastereomere Amide gut trennen. Umgekehrt müssen sich β -substituierte Lactone, da sie gegen Racemisierung stabil sind, zur Enantiomerentrennung von Aminen (2) eignen.



Als erstes dieser neuen Trennreagentien haben wir 3-Phenylbutyrolacton (3) untersucht. Die Herstellung von (3) und die Trennung in beide reine Enantiomere [über die diastereomeren Amide (6a, b), vgl. Tabelle 1] sind als Arbeitsvorschriften angegeben^[3].

Tabelle 1. Flüssigkeitschromatographische Trennfaktoren $[\alpha]$ von diastereomeren Amidinen mit unterschiedlicher Entfernung der Chiralitätszentren (23°C; Kieselgel; Hexan/Ethylacetat (1:1); 150 bar).

	R = OH, R' = H	α	R = H, R' = OH	α
$\text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{Ph}}{\underset{*}{\text{CH}}}-\text{CONH}-\overset{\text{Ph}}{\underset{*}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{R}'$ (4a, b)		2.81	(8a, b)	2.56
$\text{R}-\overset{\text{Ph}}{\underset{*}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{Ph}}{\underset{*}{\text{CH}}}-\text{CONH}-\overset{\text{Ph}}{\underset{*}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{R}'$ (5a, b)		2.83	(9a, b)	2.20
$\text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{Ph}}{\underset{*}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CONH}-\overset{\text{Ph}}{\underset{*}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{R}'$ (6a, b)		2.07	(10a, b)	1.93
$\text{R}-\overset{\text{Ph}}{\underset{*}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}-\overset{\text{Ph}}{\underset{*}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{R}'$ (7a, b)		1.10		

[a] Definition des Trennfaktors α und Meßapparatur siehe [1b], Tabelle 1.

Gezielte Enantiomerentrennungen von Aminen (2) werden mit Hilfe von (–)-(R)-(3) [oder „spiegelbildlich“ mit (+)-(S)-

(3)] nach dem in Schema 1 zusammengefaßten Verfahren durchgeführt (Beispiele siehe Tabelle 2). Die konfigurativen Zusammenhänge wurden folgendermaßen abgeleitet: 1. Das in ^[1] vorgestellte chromatographische Modell läßt sich auch auf diastereomere Amide mit einem Chiralitätszentrum in β -Stellung zur Carbonylgruppe anwenden, da die Konformationen von Verbindungen $\text{R}^1\text{R}^2\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CONHA}^1\text{A}^2$ ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alkyl, Aryl, } n \neq 0$) allgemein angegeben werden können^[4]. 2. A^{cl} bzw. A^{cs} bezeichnet die „chromatographisch größere bzw. kleinere“ der Gruppen A^1, A^2 von (2) (Definition der Begriffe siehe ^[1]). 3. Die Enantiomerentrennung von (3) über die diastereomeren Amide (6a, b) ist bereits eine gezielte Enantiomerentrennung nach Schema 1 und ermöglicht die Ableitung der Konfiguration von (3). Zur eindeutigen Absicherung wurde (–)-(R)-(3), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -50^\circ$ ($c = 4.7$, MeOH), mit Bromwasserstoff in Eisessig in 4-Brom-3-phenylbuttersäure und diese mit Zink in Eisessig in (–)-(R)-3-Phenylbuttersäure^[5], $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -55^\circ$ ($c = 2$, Benzol), umgewandelt.

Arbeitsvorschrift

Trennung der Enantiomere von (3): Ein Gemisch aus 28.9 g (3)^[6], 17 g 2-Hydroxypyridin, 43.2 g (–)-(S)-1-Phenylethylamin, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -40.36^\circ$ (unverdünnt), enantiomer rein, und 50 ml wasserfreiem Toluol wird 26 h unter Inertgas auf 120°C erhitzt. Danach wird 1 l Dichlormethan zugesetzt und die Lösung mehrfach mit 1 N Salzsäure und Wasser extrahiert. Das Rohprodukt nach Eindampfen der organischen Phase wird in Portionen à 4 g chromatographiert (Trennsäule siehe ^[1a]; Eluens: Ethylacetat, Durchfluß: 40 ml/min; UV-Detektion bei 254 nm): Grundlinientrennung, $t_{\text{R}}(6a) = 22$ min, $t_{\text{R}}(6b) = 35$ min. Man erhält 25.2 g (100%) (6a) und 23.3 g (92%) (6b).

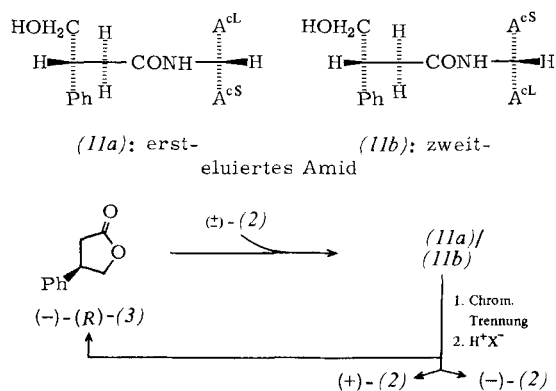
22.7 g (6b) werden mit 160 ml 2 N Schwefelsäure/Dioxan (1:1) unter gutem Rühren und unter Inertgas 14 h auf 90°C erhitzt. Dann wird genau wie oben aufgearbeitet. Man erhält 12.95 g (100%) (+)-(S)-(3). Zur Elementaranalyse wird eine Probe im Kugelrohr destilliert (70–80°C/0.001 Torr): $\text{Fp} = 61-61.5^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +50.4^\circ\text{C}$ ($c = 5$, Methanol). Auf analoge Weise erhält man (–)-(R)-(3) aus (6a).

Trennung von enantiomeren Aminen (2): Es wird wie oben oder wie in ^[1b] beschrieben verfahren, aber mit dem Molverhältnis Lacton/Hydroxypyridin/Amin (2:2:1) gearbeitet. Das überschüssige Lacton erhält man bei der Chromatographie der Amide aus den Frontfraktionen quantitativ zurück. Die Amine werden aus den sauren wäßrigen Phasen nach der Hydrolyse wie üblich isoliert.

Tabelle 2. Präparative Enantiomerentrennung chiraler Amine (2) ($\text{A}^1, \text{A}^2 = \text{A}^{\text{cl}}$ oder A^{cs}) über diastereomere Amide (11a, b) nach Schema 1 (vgl. Arbeitsvorschrift).

Amin	A ^{cl}	A ^{cs}	Trenn- reagens	Ausb. [%] (11a, b) [a] (+) (–) (2)·HCl			[α] _D ²⁰ [°] (MeOH) von (2)·HCl aus erst- eluiertem (11) zweit- eluiertem (11)			Konfiguration nach Lit. Schema 1	
(2a)	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	(–)-(R)-(3)	77	95	92	+ 17.8	– 17.6	(c = 5) [b]	(+)-(S) [b]	(+)-(S)
(2b)	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	(+)-(S)-(3)	72	94	93	– 7.7	+ 7.8	(c = 3) [c]	(+)-(S) [c]	(+)-(S)
(2c)	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	CH ₃	(–)-(R)-(3)	84	95	96	– 5.1	+ 5.1	(c = 5) [d]	(–)-(S) [d]	(–)-(S)
(2d)	<i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉	CH ₃	(+)-(S)-(3)	88	89	92	+ 2.7	– 2.4	(c = 2)		(–)-(S)
(2e)	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂ OH	(+)-(S)-(3)	92	[c]		[f]			(+)-(S) [f]	(+)-(S)

[a] Chromatographisch reine Verbindungen; maximaler Unterschied von (11a) und (11b): 2%. [b] Das neutrale Sulfat daraus: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -13.1^\circ$ ($c = 2$, Wasser); vgl. F. M. Jaeger, W. Froentjes, Proc. Nederl. Acad. Wetenschap. 44, 140 (1941); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -13.5^\circ$ ($c = 2$, Wasser). [c] Das daraus hergestellte N-Acetylderivat: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +136.6^\circ$ ($c = 3.7$, MeOH); vgl. O. Cervinka, V. Dudek, L. Hub, Collect. Czech. Chem. Commun. 35, 724 (1970); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +72.3^\circ$ ($c = 3.8$, MeOH). [d] Nach F. G. Mann, J. W. G. Porter, J. Chem. Soc. 1944, 456; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +4.67^\circ$ ($c = 8.0$, MeOH). [e] Ausbeute an destillierten Aminoalkoholen: (+)-(2e) 92%, (–)-(2e) 95%. [f] Aus ersteluiertem (11): $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +1.30^\circ$ (unverd.), aus zweiteluiertem (11): $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -1.31^\circ$ (unverd.); die HPLC-Bestimmung der enantiomeren Reinheit mit O-Methylmandelsäure nach G. Helmchen, W. Strubert, Chromatographia 7, 713 (1974), ergab >99.5% für (+)-(2e). Dieser eindeutige Befund kontrastiert mit den Literaturdaten; vgl. G. Habermehl, H. Andres, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 800; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +3.4^\circ$ (unverd.) für (S)-(2e).



Schema 1. Gezielte Trennung von enantiomeren Aminen (+)- und (-)-(2) über diastereomere Amide (11a, b). Der Sauerstoff der senkrecht zur Papierebene stehenden Z-Amidgruppe weist nach oben.

Eingegangen am 25. Oktober 1978 [Z 122c]

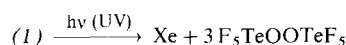
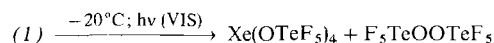
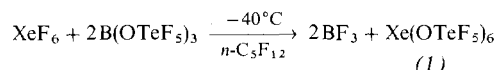
- [1] a) G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, W. Schühle, M. S. K. Youssef, *Angew. Chem.* 91, 64 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, Nr. 1 (1979); b) G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, M. S. K. Youssef, *ibid.* 91, 65 (1979) bzw. 18, Nr. 1 (1979).
 [2] G. Nill, geplante Dissertation, Universität Stuttgart.
 [3] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Analysenwerte und passende Spektren.
 [4] H. Völter, Dissertation, Universität Stuttgart 1978.
 [5] V. Prelog, H. Scherrer, *Helv. Chim. Acta* 42, 2227 (1959).
 [6] Frisch destilliertes (2-Oxo-2-phenylethyl)acetat wird nach der Standardmethode mit Diethyl(methoxycarbonylmethyl)phosphonat umgesetzt, das rohe Reaktionsprodukt katalytisch hydriert (5 % Pd/C/Eisessig) und, wiederum das Rohprodukt, mit 4 N Schwefelsäure/Dioxan (1 : 1) lactonisiert. Die Gesamtausbeute an destillativ gereinigtem (3) beträgt 80–90 %.

Xe(OTeF₅)₆, eine tieffarbige Edelgasverbindung, und O=Xe(OTeF₅)₄ – Zur Existenz von Kr(OTeF₅)₂^[**]

Von Dieter Lentz und Konrad Seppelt^[*]

Da die Gruppe —OTeF₅ fluorähnliche Ligandeneigenschaften aufweist^[1a], haben wir versucht, dies zur Synthese von Edelgasverbindungen möglichst hoher Oxidationsstufen zu nutzen. Über das stabile Xe(OTeF₅)₄ wurde vor kurzem berichtet^[1b].

Jetzt gelang uns die Synthese von Xe(OTeF₅)₆ (1): XeF₆ reagiert in Perfluor-*n*-pentan bei –40°C sehr langsam mit B(OTeF₅)₃^[2] (Molverhältnis 1 : 2) unter Freisetzung von BF₃, wobei sich (1) als rotvioletter, feinkristalliner Festkörper abscheidet. Das Xenon-hexakis(pentafluoroorthotellurat) wurde durch vollständige Elementaranalyse und durch die definierte Zersetzungsreaktion zu Xe(OTeF₅)₄ und F₅TeOOTeF₅ charakterisiert. Diese Zersetzung wird entweder thermisch oberhalb –10°C oder durch Tageslicht, dann selbst bei –230°C, induziert. Die Photolyse ist analog der Zersetzung von XeF₆ in XeF₄ und F₂ durch UV-Licht^[3]. Im UV-Licht zersetzt sich Xe(OTeF₅)₆ bis zu Xenon und F₅TeOOTeF₅.



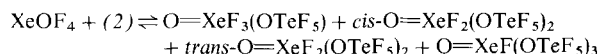
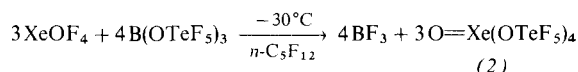
[*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. D. Lentz
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Empfindlichkeit von (1) erschwert spektroskopische Untersuchungen.

Außer der kürzlich beschriebenen Spezies Xe₂⁺ (grün)^[4] war bisher keine tieffarbige Edelgasverbindung bekannt, deren Farbe von der Edelgaskomponente herrührt. Die Farbe von (1) muß auf den Bindungszustand des sechswertigen Xenons zurückgeführt werden, das ein nichtbindendes Elektronenpaar besitzt; die Tellurverbindung Te(OTeF₅)₆^[5] ist um das nichtbindende Elektronenpaar ärmer und farblos. Aufgrund der rotvioletten Farbe nehmen wir an, daß (1) als monomeres Molekül mit kovalenten Bindungen vorliegt und keine intermolekularen Brücken bildet, wie sie an flüssigem und festem XeF₆ beobachtet werden^[6]; monomeres XeF₆ ist immerhin schon schwach gelb. Von einer genauen Strukturanalyse von (1) könnte man auch auf die noch ungeklärte Struktur des monomeren XeF₆ schließen.

Im Gegensatz zu XeF₆ erweist sich Xe(OTeF₅)₆ als mäßig hydrolysebeständig, vermutlich weil es durch die großen OTeF₅-Gruppen besser abgeschirmt ist. Das erste isolierbare Hydrolyseprodukt O=Xe(OTeF₅)₄ (2) ist eine farblose, auffallend stabile Verbindung (Fp = 56°C, Subl. 35°C/10^{–2} mbar), die besser direkt aus XeOF₄ zugänglich ist.



Die Identität von (2) war leicht anhand spektroskopischer Daten [MS (75 eV): *m/e* = 871 OXe(OTeF₅)₃⁺, 646 O₂Xe(OTeF₅)₂⁺ etc.; Raman (cm^{–1}): 886 (ν_{Xe=O}), 667 (ν_{TeF₄}), 477 (δ_{Xe=O} u. a.; ¹⁹F-NMR: AB₄-Spektrum mit δ_A = 47.8, δ_B = 35.3, J_{AB} = 183 Hz] und der Elementaranalyse festzustellen. Von besonderer Bedeutung ist das ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum (Abb. 1)^[7]:

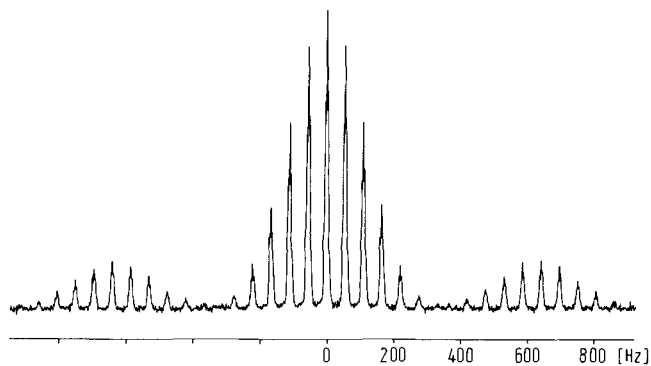


Abb. 1. ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum (55.33 MHz) von O=Xe(OTeF₅)₄, gelöst in C₂F₄Cl₂: δ = –5121 rel. Xe; ³J_{Xe–Fax} = 4 Hz, ³J_{Xe–Fax} = 55 Hz, ²J_{Xe–¹²⁵Te} = 1281 Hz.

Man beobachtet Kopplung mit den 16 äquatorialen sowie den 4 axialen Fluoratomen der OTeF₅-Gruppen und ferner die Kopplung mit dem Tellurisotop ¹²⁵Te (7 % natürliche Häufigkeit, Kernspin 1/2).

Da die Pentafluoroorthotellurate nach den Fluoriden die stabilsten Xenonderivate sind [Zers.: Xe(OTeF₅)₂ 130°C^[8] > O=Xe(OTeF₅)₄ 90°C > Xe(OTeF₅)₄ 72°C^[1b] > Xe(O-TeF₅)₆ –20°C], versuchten wir eine entsprechende Kryptonverbindung zu synthetisieren.