

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]

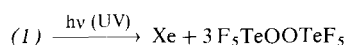
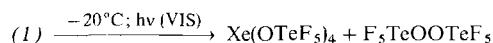
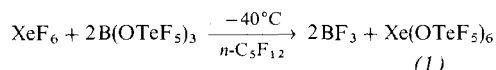
- [1] a) G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, W. Schühle, M. S. K. Youssef, *Angew. Chem.* 91, 64 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, Nr. 1 (1979); b) G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, M. S. K. Youssef, *ibid.* 91, 65 (1979) bzw. 18, Nr. 1 (1979).
 [2] G. Nill, geplante Dissertation, Universität 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.



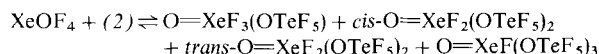
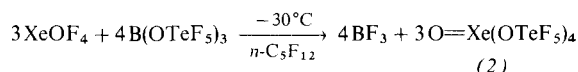
[*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. D. Lentz
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] 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]:

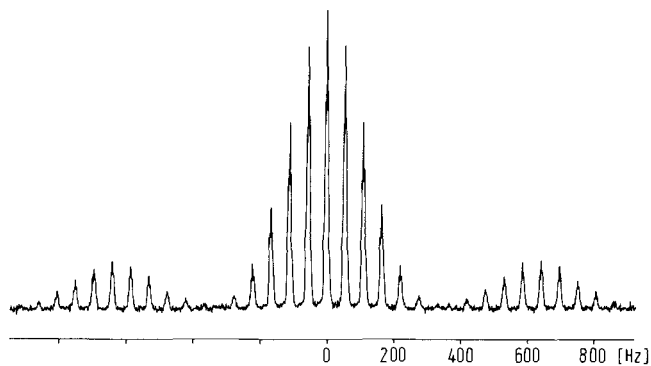
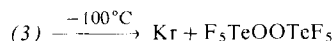
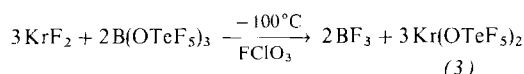


Abb. 1. ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum (55.33 MHz) von O=Xe(OTeF₅)₄, gelöst in C₂F₄Cl₂: δ = –5121 rel. Xe; ³J_{Xe–Fax} = 4 Hz, ³J_{Xe–Fax} = 55 Hz, ²J_{Xe–¹²⁵Te} = 1281 Hz.

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.



Trotz sehr schonender Reaktionsbedingungen konnte hierbei nur $\text{F}_5\text{TeOOTeF}_5$ neben Krypton nachgewiesen werden. Da aber das Peroxid das typische Zerfallsprodukt aller Xenonderivate ist, schließen wir auf die intermediäre Bildung von $\text{Kr}(\text{O}-\text{TeF}_5)_2$ (oder $\text{FKr}-\text{OTeF}_5$). In der Tat läuft die Reaktion sehr übersichtlich ab, es läßt sich trotz des extremen Fluorierungsvermögens von KrF_2 kein TeF_6 nachweisen. Reaktionen mit dem OSeF_5 -Liganden verliefen analog. Nach dem heutigen Stand der präparativen Chemie erscheint daher die Synthese einer Verbindung mit einer Krypton-Sauerstoff-Bindung – außer vielleicht mittels Matrixtechnik – nicht möglich. KrF_2 bleibt die einzige Verbindung des Kryptons, die lediglich in die Ionen KrF^+ und Kr_2F_3^+ übergeführt werden konnte^[9].

Eingegangen am 10. Oktober 1978 [Z 119]

- [1] a) D. Lentz, K. Seppelt, Angew. Chem. 90, 390 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 355 (1978); b) *ibid.* 90, 391 (1978) bzw. 17, 356 (1978).
- [2] F. Sladky, H. Kropshofer, O. Leitzke, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 134.
- [3] Die UV-Photolyse von XeF_4 ist die beste Methode zur Reindarstellung von XeF_4 : K. Seppelt, Inorg. Synth., im Druck.
- [4] L. Stein, J. R. Norris, A. J. Downs, A. R. Minihan, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 502.
- [5] D. Lentz, H. Pritzkow, K. Seppelt, Angew. Chem. 89, 741 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 729 (1977); Inorg. Chem. 17, 1926 (1978).
- [6] H. H. Rupp, K. Seppelt, Angew. Chem. 86, 669 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 613 (1974); Z. Anorg. Allg. Chem. 409, 331 (1974); R. D. Burbank, G. R. Jones, J. Am. Chem. Soc. 96, 43 (1974).
- [7] Für die Aufnahme der ^{129}Xe -NMR-Spektren danken wir Dr. Hull und der Fa. Bruker, Karlsruhe.
- [8] K. Seppelt, D. Nöthe, Inorg. Chem. 12, 2727 (1973).
- [9] H. Selig, R. D. Peacock, J. Am. Chem. Soc. 86, 3895 (1964); D. E. McKee, C. J. Adams, A. Zalkin, N. Bartlett, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 26; R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, *ibid.* 1974, 90; B. Frlac, J. Holloway, Inorg. Chem. 15, 1263 (1976).

Koordinationszahl 3 bei Co^{II} : $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$, ein Oligooxocobaltat(II)^[1]

Von Wilfried Burow und Rudolf Hoppe^[*]

Erstmals finden wir bei dem neuen Oxid $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$ Cobalt in trigonal-planarer Umgebung.

Leuchtend rote, derbe Einkristalle von $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$ erhält man aus innigen Gemengen von Na_2O und „aktivem“ CoO durch Tempern in Bömbchen aus metallischem Cobalt^[2] [$\text{Na}:\text{Co}=2.2:1$, 500°C , 30 d]. Sie sind extrem empfindlich gegen Feuchtigkeit und zerfließen augenblicklich bei Luftwirkung. Das Produkt wurde unter scharf getrocknetem Argon gehandhabt, Einkristalle wurden unter dem Mikroskop ausgelesen.

Nach Weissenberg-Aufnahmen kristallisiert $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$ triklin mit $a=12.18_1$, $b=8.52_7$, $c=8.32_2\text{Å}$; $\alpha=119.96_7$, $\beta=87.89_1$, $\gamma=116.75_7^\circ$; $Z=2$ (Vierkreisdiffraktometerdaten). Die Struktur wurde mit 4928 symmetrieunabhängigen Reflexen (Mo-K α , Graphitmonochromator, $3^\circ \leq \theta \leq 34^\circ$)^[3] nach direkten Methoden^[4] unter Verwertung der dreidimensionalen Patterson-Synthese bestimmt; Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern aller Teilchen ergab für 3364 Reflexe den R-Wert 6.10% (Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$).

[*] Prof. Dr. R. Hoppe, Dipl.-Chem. W. Burow
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

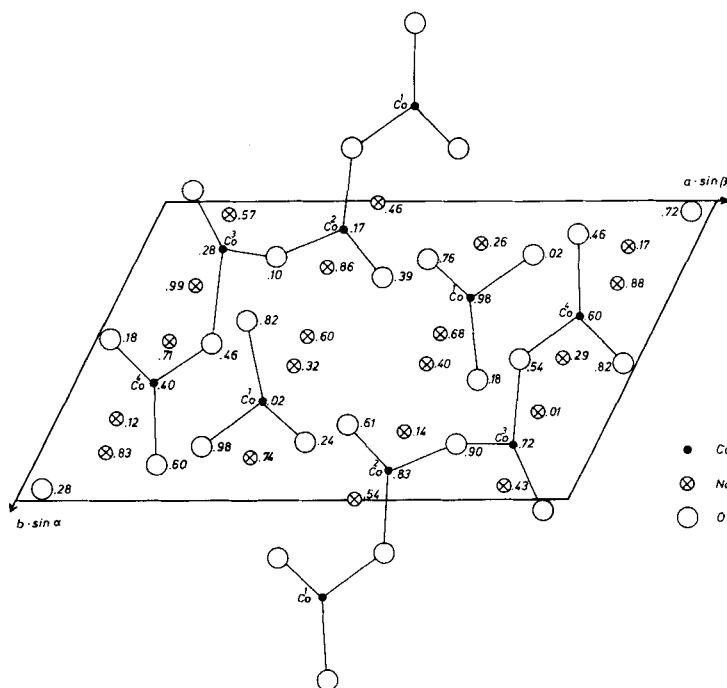


Abb. 1. Kristallstruktur von $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$ in Projektion nach $[001]$. Höhenangaben z in Bruchteilen von c .

Primärstruktur: Jedes Co-Atom ist annähernd „trigonal-planar“ von drei O-Atomen [brückenbildend ($\text{Co}-\text{O}$ -Abstände $1.86\text{--}1.96\text{Å}$) und terminal ($\text{Co}-\text{O}$ -Abstände $1.76\text{--}1.82\text{Å}$)] umgeben. Im Gegensatz dazu sind nicht alle Na-Teilchen koordinativ gleichwertig. Dies folgt zwangsläufig aus der Zusammensetzung, wenn man voraussetzt, daß alle Co die Koordinationszahl (C.N.) 3 haben und möglichst alle Na wie auch die O koordinativ gleichwertig sein sollen (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Motive der Zuordnung bei $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$.

Na^1	$\{\text{O}^1 \text{ O}^7\} \{\text{O}^6\} \{\text{O}^4\}$	C.N. 4
Na^2	$\{\text{O}^1\} \{\text{O}^2\} \{\text{O}^7 \text{ O}^9\}$	4
Na^3	$\{\text{O}^2\} \{\text{O}^3\} \{\text{O}^5\} \{\text{O}^8\}$	4
Na^4	$\{\text{O}^2 \text{ O}^6\} \{\text{O}^4\} \{\text{O}^4\}$	4
Na^5	$\{\text{O}^2 \text{ O}^3\} \{\text{O}^5\} \{\text{O}^8\} \{\text{O}^9\}$	4 + 1
Na^6	$\{\text{O}^3 \text{ O}^7\} \{\text{O}^5\} \{\text{O}^8\}$	4
Na^7	$\{\text{O}^1\} \{\text{O}^3\} \{\text{O}^6 \text{ O}^9\}$	4
Na^8	$\{\text{O}^2 \text{ O}^6\} \{\text{O}^5\} \{\text{O}^7\}$	4
Na^9	$\{\text{O}^1\} \{\text{O}^1\} \{\text{O}^4\} \{\text{O}^9\}$	4
Na^{10}	$\{\text{O}^3 \text{ O}^8\} \{\text{O}^8\} \{\text{O}^6\}$	4
O^1	$\text{Na}_1^1 \text{Na}_2^1 \text{Na}_7^1 \text{Na}_8^1 \text{Co}_1^1$	C.N. 6
O^2	$\text{Na}_1^1 \text{Na}_2^1 \text{Na}_7^1 \text{Na}_8^1 \text{Na}_9^1 \text{Co}_1^1$	6
O^3	$\text{Na}_1^1 \text{Na}_2^1 \text{Na}_7^1 \text{Na}_8^1 \text{Na}_9^1 \text{Co}_1^1 \text{Co}_2^1$	6
O^4	$\text{Na}_1^1 \text{Na}_2^1 \text{Na}_7^1 \text{Co}_1^1$	5
O^5	$\text{Na}_1^1 \text{Na}_2^1 \text{Na}_7^1 \text{Na}_8^1 \text{Co}_1^1$	6
O^6	$\text{Na}_1^1 \text{Na}_2^1 \text{Na}_7^1 \text{Na}_8^1 \text{Na}_9^1 \text{Co}_1^1$	6
O^7	$\text{Na}_1^1 \text{Na}_2^1 \text{Na}_7^1 \text{Na}_8^1 \text{Co}_1^1 \text{Co}_2^1$	6
O^8	$\text{Na}_1^1 \text{Na}_2^1 \text{Na}_7^1 \text{Na}_8^1 \text{Na}_9^1 \text{Co}_1^1$	6
O^9	$\text{Na}_1^1 \text{Na}_2^1 \text{Na}_7^1 \text{Na}_8^1 \text{Co}_1^1 \text{Co}_2^1$	6
Co^1	$\text{O}_1^1 \text{O}_2^1 \text{O}_3^1$	3
Co^2	$\text{O}_1^1 \text{O}_2^1 \text{O}_3^1$	3
Co^3	$\text{O}_1^1 \text{O}_2^1 \text{O}_3^1$	3
Co^4	$\text{O}_1^1 \text{O}_2^1 \text{O}_3^1$	3

Φ : Symbol für Brückensauerstoffatome der $[\text{Co}_4\text{O}_9]$ -Baugruppe; Teilchen innerhalb {} gehören zu einer $[\text{Co}_4\text{O}_9]$ -Gruppe.

Jeweils ein Na- und O-Teilchen (Na^5 bzw. O^4) unterscheiden sich koordinativ von den anderen. Die Äquivalenz aller übrigen Na gegen O, wie sie Tabelle 1 angibt, bezieht sich nur auf die Koordinationszahl, nicht auf die Funktion von Na als Brücke zwischen verschiedenen $[\text{Co}_4\text{O}_9]$ -Gruppen. Sieben