

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

Eingegangen am 25. Oktober 1978 [Z 122c]

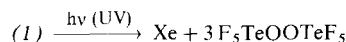
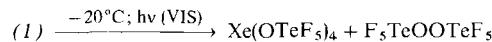
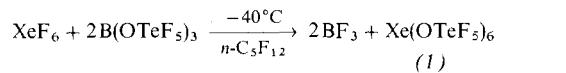
- [1] a) G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, W. Schühle, M. S. K. Youssef, Angew. Chem. 91, 64 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 1 (1979); b) G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, M. S. K. Youssef, ibid. 91, 65 (1979) bzw. 18, Nr. 1 (1979).
- [2] G. Nill, geplante Dissertation, Universität Stuttgart.
- [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) lactoniert. Die Gesamtausbeute an destillativ gereinigtem (3) beträgt 80–90 %.

## Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub>, eine tieffarbige Edelgasverbindung, und O=Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>4</sub> – Zur Existenz von Kr(OTeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>[\*\*]</sup>

Von Dieter Lenz und Konrad Seppelt<sup>[\*]</sup>

Da die Gruppe —OTeF<sub>5</sub> fluorähnliche Ligandeneigenschaften aufweist<sup>[1a]</sup>, haben wir versucht, dies zur Synthese von Edelgasverbindungen möglichst hoher Oxidationsstufen zu nutzen. Über das stabile Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>4</sub> wurde vor kurzem berichtet<sup>[1b]</sup>.

Jetzt gelang uns die Synthese von Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub> (1): XeF<sub>6</sub> reagiert in Perfluor-n-pentan bei -40°C sehr langsam mit B(OTeF<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>[2]</sup> (Molverhältnis 1 : 2) unter Freisetzung von BF<sub>3</sub>, wobei sich (1) als rotvioletter, feinkristalliner Festkörper abscheidet. Das Xenon-hexakis(pentafluoroorthotellurat) wurde durch vollständige Elementaranalyse und durch die definierte Zersetzungreaktion zu Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>4</sub> und F<sub>5</sub>TeOOTeF<sub>5</sub> 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 XeF<sub>6</sub> in XeF<sub>4</sub> und F<sub>2</sub> durch UV-Licht<sup>[3]</sup>. Im UV-Licht zersetzt sich Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub> bis zu Xenon und F<sub>5</sub>TeOOTeF<sub>5</sub>.



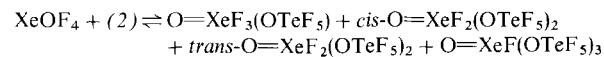
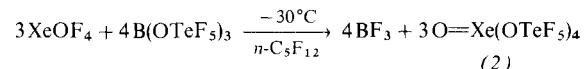
[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. D. Lenz  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] 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 Xe<sup>+</sup> (grün)<sup>[4]</sup> war bisher keine tieffarbige Edelgasverbindung bekannt, deren Farbe von der Edelgaskomponente herührt. Die Farbe von (1) muß auf den Bindungszustand des sechswertigen Xenons zurückgeführt werden, das ein nichtbindendes Elektronenpaar besitzt; die Tellurverbindung Te(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub><sup>[5]</sup> 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 XeF<sub>6</sub> beobachtet werden<sup>[6]</sup>; monomeres XeF<sub>6</sub> ist immerhin schon schwach gelb. Von einer genauen Strukturanalyse von (1) könnte man auch auf die noch ungeklärte Struktur des monomeren XeF<sub>6</sub> schließen.

Im Gegensatz zu XeF<sub>6</sub> erweist sich Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub> als mäßig hydrolysebeständig, vermutlich weil es durch die großen OTeF<sub>5</sub>-Gruppen besser abgeschirmt ist. Das erste isolierbare Hydrolyseprodukt O=Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (2) ist eine farblose, auffallend stabile Verbindung (Fp = 56°C, Subl. 35°C/10<sup>-2</sup> mbar), die besser direkt aus XeOF<sub>4</sub> zugänglich ist.



Die Identität von (2) war leicht anhand spektroskopischer Daten [MS (75 eV): *m/e* = 871 OXe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, 646 O<sub>2</sub>Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> etc.; Raman (cm<sup>-1</sup>): 886 ν<sub>Xe=O</sub>, 667 ν<sub>TeF<sub>4</sub></sub>, 477 δ<sub>Xe=O</sub> u. a.; <sup>19</sup>F-NMR: AB<sub>4</sub>-Spektrum mit δ<sub>A</sub> = 47.8, δ<sub>B</sub> = 35.3, J<sub>AB</sub> = 183 Hz] und der Elementaranalyse festzustellen. Von besonderer Bedeutung ist das <sup>129</sup>Xe-NMR-Spektrum (Abb. 1)<sup>[7]</sup>:

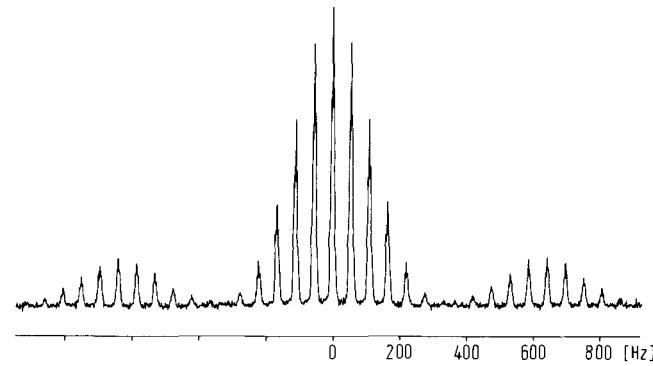
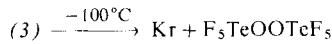
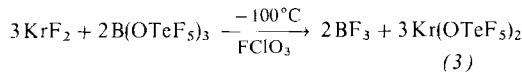


Abb. 1. <sup>129</sup>Xe-NMR-Spektrum (55.33 MHz) von O=Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, gelöst in C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>: δ = -5121 rel. Xe; <sup>3</sup>J<sub>Xe—F<sub>ax</sub></sub> = 4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Xe—F<sub>eq</sub></sub> = 55 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Xe—<sup>125</sup>Te</sub> = 1281 Hz.

Man beobachtet Kopplung mit den 16 äquatorialen sowie den 4 axialen Fluoratomen der OTeF<sub>5</sub>-Gruppen und ferner die Kopplung mit dem Tellurisotop <sup>125</sup>Te (7 % natürliche Häufigkeit, Kernspin 1/2).

Da die Pentafluoroorthotellurate nach den Fluoriden die stabilsten Xenonderivate sind [Zers.: Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 130°C<sup>[8]</sup> > O=Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 90°C > Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 72°C<sup>[1b]</sup> > Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub> -20°C], versuchten wir eine entsprechende Kryptonverbindung zu synthetisieren.



Trotz sehr schonender Reaktionsbedingungen konnte hierbei nur  $\text{F}_5\text{TeOOOTeF}_5$  neben Krypton nachgewiesen werden. Da aber das Peroxid das typische Zerfallsprodukt aller Xenonderivate ist, schließen wir auf die intermediäre Bildung von  $\text{Kr}(\text{OTeF}_5)_2$  (oder  $\text{FKr}-\text{OTeF}_5$ ). In der Tat läuft die Reaktion sehr übersichtlich ab, es lässt sich trotz des extremen Fluorierungsvermögens von  $\text{KrF}_2$  kein  $\text{TeF}_6^-$  nachweisen. Reaktionen mit dem  $\text{OSeF}_5$ -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.  $\text{KrF}_2$  bleibt die einzige Verbindung des Kryptons, die lediglich in die Ionen  $\text{KrF}^+$  und  $\text{Kr}_2\text{F}_3^+$  übergeführt werden konnte<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 10. Oktober 1978 [Z 119]

- [1] a) D. Lenz, 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  $\text{XeF}_6^-$  ist die beste Methode zur Reindarstellung von  $\text{XeF}_4^-$ ; 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. Lenz, 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  $^{129}\text{Xe}$ -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. Frlec, J. Holloway, Inorg. Chem. 15, 1263 (1976).

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

Von Wilfried Burow und Rudolf Hoppe<sup>[\*]</sup>

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  $\text{Na}_2\text{O}$  und „aktivem“  $\text{CoO}$  durch Tempern in Bömbchen aus metallischem Cobalt<sup>[2]</sup> [ $\text{Na}:\text{Co}=2.2:1$ ,  $500^\circ\text{C}$ , 30 d]. Sie sind extrem empfindlich gegen Feuchtigkeit und zerfließen augenblicklich bei Lufteinwirkung. 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  $a=12.18_1$ ,  $b=8.52_7$ ,  $c=8.32_2$  Å;  $\alpha=119.96_7$ ,  $\beta=87.89_1$ ,  $\gamma=116.75_7$ °;  $Z=2$  (Vierkreisdiffraktometerdaten). Die Struktur wurde mit 4928 symmetrieeunabhängigen Reflexen (Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator,  $3^\circ \leq \theta \leq 34^\circ$ )<sup>[3]</sup> nach direkten Methoden<sup>[4]</sup> unter Verwertung der dreidimensionalen Patterson-Synthese bestimmt; Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern aller Teilchen ergab für 3364 Reflexe den R-Wert 6.10 % (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ).

[\*] Prof. Dr. R. Hoppe, Dipl.-Chem. W. Burow

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

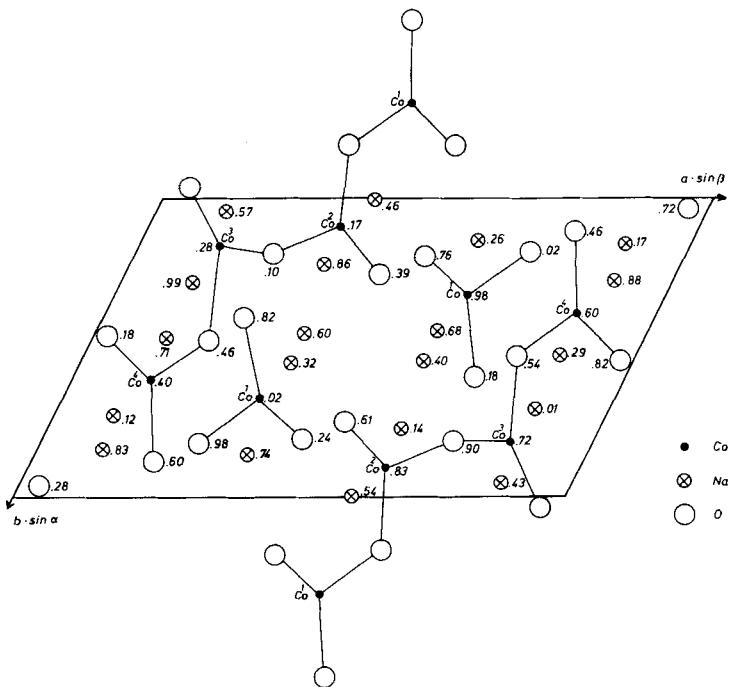


Abb. 1. Kristallstruktur von  $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$  in Projektion nach [001]. Höhenangaben  $z$  in Bruchteilen von  $c$ .

**Primärstruktur:** Jedes Co-Atom ist annähernd „trigonal-planar“ von drei O-Atomen [brückenbildend ( $\text{Co}-\text{O}$ -Abstände 1.86–1.96 Å) und terminal ( $\text{Co}-\text{O}$ -Abstände 1.76–1.82 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  $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$ .

$\text{Na}^1$	$\{\text{O}^1 \text{Q}^7\} \{\text{O}^6\} \{\text{O}^4\}$	C.N. 4
$\text{Na}^2$	$\{\text{O}^1\} \{\text{O}^2\} \{\text{O}^7 \text{Q}^9\}$	4
$\text{Na}^3$	$\{\text{O}^2\} \{\text{O}^5\} \{\text{O}^5\} \{\text{O}^8\}$	4
$\text{Na}^4$	$\{\text{O}^2 \text{O}^6\} \{\text{O}^4\} \{\text{O}^4\}$	4
$\text{Na}^5$	$\{\text{O}^2 \text{Q}^3\} \{\text{O}^3\} \{\text{O}^8\} \{\text{O}^9\}$	4+1
$\text{Na}^6$	$\{\text{Q}^3 \text{Q}^7\} \{\text{O}^5\} \{\text{O}^8\}$	4
$\text{Na}^7$	$\{\text{O}^1\} \{\text{Q}^3\} \{\text{O}^6 \text{Q}^9\}$	4
$\text{Na}^8$	$\{\text{O}^2 \text{O}^6\} \{\text{O}^5\} \{\text{Q}^7\}$	4
$\text{Na}^9$	$\{\text{O}^1\} \{\text{O}^1\} \{\text{O}^4\} \{\text{Q}^9\}$	4
$\text{Na}^{10}$	$\{\text{Q}^3 \text{O}^8\} \{\text{O}^8\} \{\text{O}^6\}$	4
$\text{O}^1$	$\text{Na}_1^1 \text{Na}_2^2 \text{Na}_3^7 \text{Na}_4^2 \text{Co}_1^4$	C.N. 6
$\text{O}^2$	$\text{Na}_1^2 \text{Na}_2^1 \text{Na}_3^4 \text{Na}_4^1 \text{Na}_5^1 \text{Co}_1^4$	6
$\text{O}^3$	$\text{Na}_1^5 \text{Na}_2^4 \text{Na}_3^1 \text{Na}_4^1 \text{Co}_1^3 \text{Co}_1^4$	6
$\text{O}^4$	$\text{Na}_1^4 \text{Na}_2^4 \text{Na}_3^1 \text{Co}_1^3$	5
$\text{O}^5$	$\text{Na}_1^2 \text{Na}_2^1 \text{Na}_3^6 \text{Na}_4^3 \text{Co}_1^1$	6
$\text{O}^6$	$\text{Na}_1^1 \text{Na}_2^4 \text{Na}_3^7 \text{Na}_4^1 \text{Na}_5^1 \text{Co}_1^4$	6
$\text{O}^7$	$\text{Na}_1^1 \text{Na}_2^4 \text{Na}_3^1 \text{Na}_4^1 \text{Co}_1^3 \text{Co}_1^3$	6
$\text{O}^8$	$\text{Na}_1^3 \text{Na}_2^1 \text{Na}_3^1 \text{Na}_4^1 \text{Co}_1^2$	6
$\text{O}^9$	$\text{Na}_1^1 \text{Na}_2^1 \text{Na}_3^1 \text{Na}_4^1 \text{Co}_1^1 \text{Co}_1^2$	6
$\text{Co}^1$	$\text{O}_1^1 \text{O}_2^1 \text{O}_3^1$	3
$\text{Co}^2$	$\text{O}_1^1 \text{O}_2^1 \text{O}_3^1$	3
$\text{Co}^3$	$\text{O}_1^1 \text{O}_2^1 \text{O}_3^1$	3
$\text{Co}^4$	$\text{O}_1^1 \text{O}_2^1 \text{O}_3^1$	3

$\text{Q}^1$ : 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 ( $\text{Na}^5$  bzw.  $\text{O}^4$ ) 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