

- Rawson, *ibid.* **1988**, *29*, 1461–1464; h) I. Paterson, D. J. Rawson, *ibid.* **1989**, *30*, 7463–7466; i) N. K. Kochetkov, A. F. Sviridov, M. S. Ermolenko, D. V. Yashunsky, V. S. Borodkin, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 5109–5136; j) M. C. Born, C. Tam, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2083–2086; k) M. Nakata, M. Arai, K. Tomooka, N. Ohsawa, M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2618–2635; l) A. R. Chamberlin, M. Dezube, S. H. Reich, D. J. Sall, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6247–6256; m) S. F. Martin, G. J. Pacofsky, R. P. Gist, W.-C. Lee, *ibid.* **1989**, *111*, 7634–7636; n) Y. G. Kim, K. Whang, R. J. Cooke, J. K. Cha, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3275–3278; o) D. C. Myles, S. J. Danishefsky, G. Schulte, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1636–1648; p) M. Hikota, H. Tone, K. Horita, O. Yonemitsu, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 4613–4628; q) A. F. Sviridov, V. S. Borodkin, M. S. Ermolenko, D. V. Yashunsky, N. K. Kochetkov, *ibid.* **1991**, *47*, 2317–2336; r) N. I. Totah, S. L. Schreiber, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6255–6256; s) J. Mulzer, H. M. Kirstein, J. Buschmann, C. Lehmann, P. Luger, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 910–923.
- [4] R. B. Woodward et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3210–3217.
- [5] R. Stürmer, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 311.
- [6] R. W. Hoffmann, K. Dittrich, G. Köster, R. Stürmer, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1783–1789.
- [7] J. A. Marshall, R. C. Andrews, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1602–1606.
- [8] R. W. Hoffmann, U. Weidmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3966–3979.
- [9] Y. Oikawa, T. Nishi, O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4037–4040.
- [10] J. L. Broeker, R. W. Hoffmann, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5006–5017.
- [11] S. L. Schreiber, Z. Wang, G. Schulte, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4085–4088.
- [12] J. Inanaga, K. Hirata, H. Saeki, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1989–1993.

Pentafluorphenylxonon(II)-pentafluorbenzoat: erste präparative Synthese und strukturelle Charakterisierung einer Acyloxyverbindung von Xenon(II)**

Von Hermann Josef Frohn*, Angela Klose und Gerald Henkel

Bislang sind kovalente Xenon(II)-Sauerstoff-Verbindungen des Typs $\text{XO}-\text{Xe}-\text{OX}$ und $\text{F}-\text{Xe}-\text{OX}$ bekannt^[1]. Für $\text{X} = \text{TeF}_5$ und SeF_5 sind die Verbindungen bis zu 130°C thermisch stabil, während für $\text{X} = \text{SO}_2\text{F}$, ClO_3 , IOF_4 ^[2], POF_2 und SO_2CF_3 die thermische Stabilität in der Regel unter Raumtemperatur absinkt und explosive Verbindungen resultieren. Alle Versuche, Xenon(II)-carboxylate des Typs $\text{RCO}_2-\text{Xe}-\text{O}_2\text{CR}$ oder $\text{F}-\text{Xe}-\text{O}_2\text{CR}$ zu isolieren und spektroskopisch zweifelsfrei zu charakterisieren, waren bislang nicht erfolgreich^[3, 4]. Mit $\text{C}_6\text{F}_5-\text{Xe}-\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5$ **3** wird erstmals ein spektroskopisch und strukturell charakterisiertes Xenon(II)-carboxylat vorgestellt, welches sich erst bei $85 \pm 3^\circ\text{C}$ exotherm zersetzt.

Im Widerspruch zu mancher Lehrbuchmeinung und Literaturaussage, daß nur die stärksten elektronegativen Liganden effektive Bindungen mit Xenon eingehen^[3d, 5], steht die Beobachtung, daß das von uns hergestellte Xenon(II)-carboxylat des Typs $\text{R}-\text{Xe}-\text{O}_2\text{CR}$ stabiler ist als bislang bekannte Verbindungen vom Typ $\text{F}-\text{Xe}-\text{O}_2\text{CR}$. So beträgt bei $\text{F}-\text{Xe}-\text{O}_2\text{CCF}_3$ als kinetisch instabiler, leicht detonierender Verbindung^[3e] die Halbwertzeit bei Raumtemperatur nur $10–12\text{ h}$ ^[3c, 3d], während sich **3** bei Raumtemperatur innerhalb von 5 Tagen nicht zersetzt.

Mit der Isolierung^[6] von Arylxenonsalzen mit $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ als Kation^[7] und schlecht polarisierbaren komplexen Fluoriden $[\text{EF}_n]^-$ als Gegenionen haben wir die Voraussetzung geschaffen, durch Austausch in Wasser(!) zu neuen Arylxenonverbindungen mit polarer kovalenter Bindung zu ge-

langen. Nach diesem Prinzip wurde **1** mit dem Caesiumsalz **2** in 80% Ausbeute zur Titelverbindung **3** umgesetzt [Gl. (a)]. **3** ist in Wasser unlöslich in CH_2Cl_2 und MeCN lös-



lich und als Feststoff bei Raumtemperatur nahezu unbegrenzt lagerfähig. In CH_2Cl_2 liegt **3** bei -45°C auch nach über sieben Tagen noch völlig unzersetzt vor, während bei Raumtemperatur bereits binnen Stunden Zersetzung eintritt ($\tau_{1/2} \approx 3\text{ h}$ bei 35°C). In MeCN läßt sich während der langsam verlaufenden Zersetzung bei 35°C ein CIDNP-Effekt nachweisen: Das ^{19}F -NMR-Signal eines Zersetzungsprodukts bei $\delta = -139.4$ (*o*-F einer C_6F_5 -Gruppe) wird als Emissionssignal (negativer Peak mit überproportionaler Intensität) detektiert. Aus dem CIDNP-Effekt folgt, daß bei der Zersetzung ein radikalisches Reaktionszwischenprodukt fluoraromatischer Natur durchlaufen wird. Hauptzersetzungspunkt ist der Ester $\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{F}_5$.

Die Xenonverbindung **3** ist sowohl in Lösung als auch im Feststoff als kovalente Verbindung mit stark polarisierter Xe-O-Bindung zu charakterisieren. Gegen eine ionische Beschreibung als $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+ [\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5]^-$ sprechen sowohl die gute Löslichkeit von **3** im nicht koordinierenden Solvens CH_2Cl_2 (**1** und alle bislang bekannten Salze mit Arylxenon-Kationen sind hierin vollkommen unlöslich) als auch die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie, insbesondere die ^{19}F -NMR-Daten. Während das Kation in **1** in MeCN solvatisiert als $[\text{MeCN} \cdots \text{XeC}_6\text{F}_5]_{\text{solv}}^+$, d.h. analog kodiniert wie im Kristall^[6b], mit einer $^3J_{\text{Xe}, \text{F}}$ -Kopplung von $67.2 \pm 0.5\text{ Hz}$ vorliegt, weist **3** in MeCN eine $^3J_{\text{Xe}, \text{F}}$ -Kopplung von $84.0 \pm 0.5\text{ Hz}$ auf. Da ferner die $^3J_{\text{Xe}, \text{F}}$ -Kopplungskonstante von **3** in MeCN und CH_2Cl_2 nahezu identisch ist, muß **3** in beiden Lösungsmitteln molekular vorliegen. Des weiteren spricht die Verschiebung des Signals des *p*-F-Atoms im $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ -Teil beim Übergang von **1** zu **3** zu niedrigeren Frequenzen (in MeCN von $\delta = -141.27$ zu $\delta = -146.21$) für eine Abnahme der mesomeren Wechselwirkung zwischen C_6F_5 -Gruppe und Xe^{II} , d.h. für eine Erniedrigung der effektiven Ladung an Xe^{II} , hervorgerufen durch den Ersatz der Neutralbase MeCN durch die Anionenbase $[\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}_2]^-$.

Mit $\delta = -2029.7$ (bezogen auf XeF_2) wurde bei **3** unseres Wissens der bislang niederfrequenteste ^{129}Xe -Verschiebungswert gemessen (Tabelle 1). Gegenüber dem basenkoor-

Tabelle 1. ^{129}Xe -, ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Daten für **3** in CD_2Cl_2 bei -10°C [a].

$\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ -Teil	
^{129}Xe	-2029.7 (t, $84 \pm 6\text{ Hz}$, $\nu_{1/2} = 49\text{ Hz}$) [b]
^{19}F	-128.26 (dm, $^3J_{\text{F}, \text{x}} = 86.3 \pm 0.5\text{ Hz}$, 2; <i>o</i> -F), -144.71 (tt, $^3J_{\text{F}, \text{F}} = 20.5$, $^4J_{\text{F}, \text{F}} = 3.7\text{ Hz}$, 1; <i>p</i> -F), -154.81 (m, 2; <i>m</i> -F)
$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$	144.32 (C4), 143.99 (C2,6), 138.14 (C3,5), 91.25 (C1)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}_2$ -Teil	
^{19}F	-141.59 (m, 2; <i>o</i> -F), -154.39 (t, $^3J_{\text{F}, \text{F}} = 21.0\text{ Hz}$, 1; <i>p</i> -F), -162.43 (m, 2; <i>m</i> -F)
$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$	163.08 (-CO ₂), 144.32 (C2,6), 141.62 (C4), 137.57 (C3,5), 111.63 (C1).

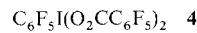
[a] Gemessen mit Bruker WP 80 SY (^{13}C mit Bruker WM 300), $\delta(\text{Xe})$ relativ zu $\delta(\text{XeF}_2)$ in CD_2Cl_2 , $\delta(\text{F})$ relativ zu $\delta(\text{CCl}_3\text{F})$. In Klammern stehen nach den δ -Werten Angaben zur Signalmultiplizität, zum Beitrag der Kopplungskonstanten J , zur Signalintensität und die Signalzuordnung. [b] $\delta = 1327.8$ relativ zu $\delta(\text{Xe}^0)$ in MeCN bei -30°C .

dinierten Kation $[\text{MeCN} \cdots \text{XeC}_6\text{F}_5]^+$ mit $\delta = -1956.0$ erfolgt beim Übergang zur kovalenten Neutralverbindung **3** erwartungsgemäß eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. J. Frohn, Dipl.-Chem. A. Klose, Prof. Dr. G. Henkel Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität Lotharstraße 1, W-4100 Duisburg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Auch das IR-Spektrum des Feststoffes spricht gegen ein ionisches Carboxylat. Es wird keine asymmetrische und symmetrische C-O-Valenzschwingung wie im Natriumpentafluorbenzoat bei 1600 bzw. 1395 cm⁻¹ gefunden. Absorptionen bei 1652 (m), 1626 (s) und 1619 (vs) cm⁻¹ werden den C-O-Valenzschwingungen zugeordnet, die damit vergleichbar sind mit den C-O-Valenzschwingungen in den Verbindungen mit hypervalentem Iod ($C_6F_5)_2IO_2CC_6F_5$ ^[8] mit 1650 (m) und 1600 (vs) cm⁻¹ sowie **4**^[9] mit 1707 (m) und



1658 (vs) cm⁻¹. Im Ester $C_6F_5CO_2C_6F_5$ dagegen liegt die C=O-Valenzschwingungsbande bei 1780 cm⁻¹^[10].

Durch Tieftemperaturkristallisation aus CH_2Cl_2 konnten Einkristalle von **3** erhalten werden, die nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse^[11] aus neutralen Molekülen bestehen (Abb. 1). Xenon ist dabei linear ($178.1(1)^\circ$) durch

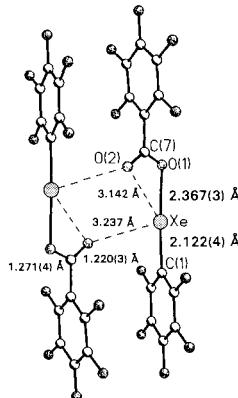


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall mit den maßgeblichen Xe-Ligand-Bindungslängen sowie den relevanten intra- und intermolekularen Xe-O-Kontakten. Der C-Xe-O-Bindungswinkel beträgt $178.1(1)^\circ$.

ein Kohlenstoffatom des Pentafluorphenylsubstituenten und eines der beiden Sauerstoffatome des Pentafluorbenzoyloxysubstituenten koordiniert (hypervalente Verbindung^[14]). Das andere Sauerstoffatom der Carboxygruppe geht eine schwache intramolekulare $Xe \cdots O$ -Wechselwirkung (3.142 Å) ein und ist gleichzeitig an einer noch schwächeren $Xe \cdots O$ -Brücke (3.237 Å) zu einem benachbarten Molekül beteiligt. Diese Brücken führen zu einer paarweisen Anordnung der Moleküle mit nahezu quadratischen Xe_2O_2 -Vierringen im Kristall (Abb. 1). Sie sind in der Klassifizierung nach Alcock^[15] jedoch keine sekundären Bindungen, da die zu ihnen *trans*-ständigen intermolekularen Xe-F-Abstände nicht signifikant von der Summe der van-der-Waals-Radien (3.47 Å) abweichen. Die Xe-C-Bindung in **3** ist 2.122(4) Å lang und gegenüber der im Kation $[MeCN \cdots XeC_6F_5]^+$ ($Xe-C$ 2.092(8) Å) vermutlich zugunsten der Xe-O-Bindung geschwächt. Trotzdem ist der Xe-O-Abstand in **3** mit 2.367(3) Å deutlich länger als in den anderen bisher bekannten Xe-O-Verbindungen ($F_5SeO - Xe - OSeF_5$ 2.12^[12], $F - Xe - OS(O)_2F$ 2.16^[5] und $F - Xe - OS(O)(F)O - Xe - F$ 2.21 Å^[13]). Im Gegensatz zu rein ionischen Carboxylatgruppen mit zwei gleichen C-O-Bindungslängen von 1.26 Å^[16] weist die Pentafluorbenzoyloxygruppe in **3** eine längere (O1, 1.271(4) Å) und eine kürzere C-O-Bindung (O2, 1.220(3) Å) auf. Angebracht ist ein struktureller Vergleich mit der Iodverbindung **4**, die in Lösung molekular vorliegt und auch molekular über die Gasphase transportiert werden kann^[9]. **4** weist im Kristall zwei primäre und zwei sekundäre I-O-Bindungen sowie mittlere C = O- und C—O-Bindungslängen von 1.198 bzw. 1.312 Å auf.

Faßt man die Informationen über **3** in der festen Phase und in Lösung zusammen und berücksichtigt man ferner,

dass **3** im Massenspektrometer nicht unzersetzt verdampft werden kann (Zersetzung unter Druckstoß beim Aufheizen der Probe), so lässt sich **3** als eine kovalente Verbindung mit polarer, aber relativ schwacher Xe-O-Bindung beschreiben, die durch die intra- und intermolekularen Kontakte in der festen Phase besser stabilisiert wird als durch Solvatation in Lösung. Die überraschend hohe thermische Stabilität von **3** im Vergleich zu $F - Xe - O_2CCF_3$ kann derzeit nicht befriedigend erklärt werden. Ab-initio-Rechnungen und weitergehende experimentelle Untersuchungen z.B. durch PE-Spektroskopie sind geplant.

Experimentelles

81 mg (166 µmol) **1** wurden in 2 mL D_2O gelöst und mit 60 mg (174 µmol) **2** versetzt. Unter kräftigem Rühren löste sich **2**, und ein voluminöser farbloser Feststoff fiel sofort aus; dieser wurde nach Zentrifugieren, Dekantieren und dreimaligem Waschen mit je 0.5 mL D_2O isoliert. Die Mutterlauge enthielt das Beiprodukt $Cs[AsF_6]$. Der Feststoff **3** wurde nach dreistündiger Trocknung im Hochvakuum bei Raumtemperatur in $\geq 500 \mu\text{L} CD_2Cl_2$ aufgelöst. Bei -78°C kristallisierte **3** aus. Ausbeute: 68 mg (133 µmol, 80%). NMR-spektroskopische Ergebnisse siehe Tabelle 1. Einkristalle wurden aus CD_2Cl_2 bei -45°C erhalten (Löslichkeit bei Raumtemperatur ca. 0.24 M). Differentialthermoanalyse (Edelstahlautoklav): $T_{max} = 85 \pm 3^\circ\text{C}$ (exotherm); Hauptzersetzungsprodukt: $C_6F_5CO_2C_6F_5$. IR(AgCl): ν/cm^{-1} : 1652 (m, sh), 1635 (m, sh), 1626 (s), 1619 (vs), 1577 (w), 1521 (m, sh), 1505 (vs), 1487 (vs), 1407 (w), 1349 (vs), 1286 (m), 1102 (m), 1082 (s), 1006 (m, sh), 990 (vs), 975 (s), 923 (m), 826 (w), 754 (s), 506 (m) 475 (w), 381 (m).

Eingegangen am 25. August,
ergänzte Fassung am 19. Oktober 1992 [Z 5532]

- [1] K. Seppelt, D. Lentz, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 167–202.
- [2] a) R. G. Syvret, G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1529–1530; b) *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1564–1573.
- [3] a) A. Iskraut, R. Taubenest, E. Schumacher, *Chimia* **1964**, *18*, 188; b) J. I. Musher, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7371–7372; c) M. Eisenberg, D. D. DesMartea, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, *6*, 29–34; d) F. O. Sladky, *Monatsh. Chem.* **1970**, *101*, 1571–1577; e) N. Bartlett, F. O. Sladky in *Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon Press, Oxford, **1973**, S. 268; f) B. Cremer-Löber, H. Butler, D. Naumann, W. Tyrra, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 34–40.
- [4] a) L. D. Shustov, T. N. Bocharova, T. I. Yurasova, N. G. Marchenkova, V. A. Legasov, L. N. Nikolenko, *Zh. Obrashch. Khim.* **1973**, *43*, 841–843; b) T. N. Bocharova, N. G. Marchenkova, L. D. Shustov, T. Yu. Prokof'eva, L. N. Nikolenko, *ibid.* **1973**, *43*, 1325–1326.
- [5] N. Bartlett, M. Wechsberg, F. O. Sladky, P. A. Bulliner, G. R. Jones, R. D. Burbank, *Chem. Commun.* **1969**, 703–704.
- [6] a) H. J. Frohn, S. Jakobs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 625–627; b) H. J. Frohn, S. Jakobs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1534–1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1506–1507.
- [7] D. Naumann, W. Tyrra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 47–50.
- [8] H. J. Frohn, unveröffentlichtes Ergebnis.
- [9] H. J. Frohn, J. Helber, A. Richter, *Chem.-Ztg.* **1983**, *107*, 169–172.
- [10] R. Filler, J. F. White, A. J. Kacmarek, I. J. Solomon, *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 2346–2348.
- [11] Kristallstrukturanalyse: Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer, $Mo_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Graphitmonochromator, Drehanodengenerator, Szintillationszähler, -117°C , empirische Absorptionskorrektur, SHELXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung; $C_{13}F_{10}O_2Xe$, Formelgewicht 509.42, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 11.165(4)$, $b = 10.571(3)$, $c = 12.950(4) \text{ \AA}$, $\beta = 113.20(2)^\circ$, $V = 1405 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{theor.}} = 2.409 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K\alpha) = 2.58 \text{ mm}^{-1}$, Transmissionsbereich 0.895–0.576, Kristalldimensionen $0.35 \times 0.32 \times 0.31 \text{ mm}^3$, ω -Scan, $2\theta_{\text{max.}} = 54^\circ$, 3072 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0274$ (0.0356) für 2803 beobachtete Reflexe, ($I > 2\sigma(I)$), 236 Variable, alle Atome anisotrop, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56762, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [12] L. K. Templeton, D. H. Templeton, K. Seppelt, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2718–2720.
- [13] R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, D. R. Slim, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1003–1006.
- [14] J. I. Musher, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 68–83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 54–68.
- [15] N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, *15*, 1–58.
- [16] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1984**, S. 920.