

Die erste Organoxenon(IV)-Verbindung: Pentafluorphenyldifluorxenonium(IV)-tetrafluoroborat*

Hermann-Josef Frohn,* Nicolas LeBlond, Karel Lutar und Boris Žemva

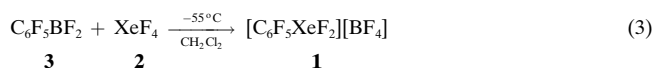
Die präparative Edelgaschemie baut auf den binären Edelgasfluoriden als Substraten auf. Bei den Folgeprodukten der drei bekannten Xenonfluoride XeF_2 , XeF_4 und XeF_6 fällt auf, dass nur relativ wenige Xe^{IV} -Verbindungen bis heute bekannt sind.^[1] So beschränken sich die charakterisierten Bindungssysteme auf Xe^{IV} -F- und Xe^{IV} -O-Verbindungen (XeF_4 , $[\text{XeF}_3]^+$, $[\text{XeF}_5]^-$, XeOF_2 , $[\text{XeOF}_3]^-$, $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$, $\text{XeF}_3(\text{OIOF}_4)$). Wichtige Reaktivitäten der Stammverbindung XeF_4 sind deren Fluoriddonor- und Fluoridacceptoreigenschaft sowie deren oxidativ-fluorierende Wirkung, letztere mit folgender relativer Abstufung zu den übrigen Xenonfluoriden: $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_4 > \text{XeF}_2$. Die Fluoriddonorfähigkeit von XeF_4 ist deutlich schwächer ausgeprägt als die von XeF_2 und XeF_6 .

Seit 1989 ist eine größere Zahl an Xe^{II} -C-Verbindungen in Form kationischer Xenoniumverbindungen $[\text{OrgXe}][\text{X}]$ ($\text{Org} = \text{Aryl}$,^[2] Alkenyl ^[3] und Alkynyl ^[4]) oder molekularer Vertreter wie $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ ^[5] bekannt. Die Knüpfung der Xe^{II} -C-Bindung erfolgte durch nucleophile Substitution überwiegend mit Organoboranen [Xenoborylierung: Gl. (1)] und in einigen speziellen Fällen durch elektrophile Substitution an elektronenarmen Arenen [Xenonylierung: Gl. (2)].^[6]



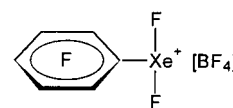
Wir haben nun versucht, dass von uns optimierte Verfahren der Xenoborylierung auch auf Xe^{IV} zu übertragen. Das erhöhte Oxidationspotential von XeF_4 verglichen mit dem von XeF_2 erfordert schwer oxidierbare Substrate und Coprodukte mit elektronenarmen organischen Resten. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, welches erfolgreich für die Fluor-Aryl-Substitution in XeF_2 eingesetzt wurde,^[7] schied als Substrat aus, da nach Aryl-übertragung das nucleophile und oxidierbare $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2]^-$ -Ion resultiert. Mit dem neuerdings gut zugänglichen Substrat $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ ^[8] konnte die Problematik des oxidierbaren Coproduktes überwunden werden. $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ weist ferner die gerade notwendige Lewis-Acidität für die Fluor-Aryl-Substitution in

XeF_4 auf (ausreichende Polarisierung der hypervalenten F-Xe-F-Bindung, aber keine vollständige Fluorid-Abstraktion). Zu Lewis-saure Bedingungen führen zur Oxidation des Arens. Für die erfolgreiche Synthese war neben dem Aryl-überträgerreagens auch die Wahl des Lösungsmittels entscheidend. Das basische Lösungsmittel MeCN verhinderte die schnelle nucleophile Substitution; **1** konnte nicht erhalten werden. Von der Fluor-Aryl-Substitution bei BrF_3 ^[9] und BrF_5 ^[10] war bekannt, dass CH_2Cl_2 als Solvens bei Substitutionsreaktionen an stark oxidierend wirkenden Nichtmetallfluoriden geeignet ist. Das Lösungsmittel CH_2Cl_2 ist ferner vorteilhaft, wenn unlösliche salzartige Produkte erwartet werden. Pentafluorphenylboryldifluorid **3** reagiert in glatter Reaktion mit Xenontetrafluorid **2** (unvollständig in CH_2Cl_2 gelöst) bei -55°C und liefert in nahezu quantitativem Umsatz die erste Organoxenon(IV)-Verbindung, Pentafluorphenyldifluorxenonium(IV)-tetrafluoroborat **1** [Gl. (3)]. Salz **1** fällt als gelber unlöslicher Feststoff an, der sich oberhalb von ca. -20°C zersetzt. **1** löst sich gut in MeCN und ergibt eine intensiv gelbe Lösung.



Nach dem VSEPR-Konzept wird für das Pentafluorphenyldifluorxenonium(IV)-Kation mit zwei freien und drei bindenden Elektronenpaaren eine φ -trigonal-bipyramidale Anordnung, also eine T-förmige Molekülgeometrie vorhergesagt (Schema 1). Das Kation ist isoelektronisch mit dem Molekül $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$. Ein Vergleich der ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten beider Spezies zeigt, dass die *p*- und *m*-F-Atome im Arenteil des Kations selbst in basischer Lösung signifikant hochfrequent verschoben sind (Tabelle 1).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **1** in einer 1:1-Mischung aus CH_3CN



Schema 1. Das Salz **1** mit dem T-förmig aufgebauten Arylxenonium(IV)-Kation.

Tabelle 1. ^{129}Xe -, ^{19}F -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Daten von **1**.^[a]

^{129}Xe -NMR: $\delta = -1706.5$ (t, $\tau_{1/2} = 206$ Hz, $^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 3892$ Hz)
^{19}F -NMR: $\delta = -29.54$ (s, $\tau_{1/2} = 20$ Hz, 2F, XeF_2 mit ^{129}Xe -Satelliten, $^1J(^{19}\text{F}-^{129}\text{Xe}) = 3893$ Hz), -125.51 (m, ^[b] 2F, <i>o</i> -F), -134.97 (m, ^[b] 1F, <i>p</i> -F), -153.44 (m, 2F, <i>m</i> -F), -149.01 (s, $\tau_{1/2} = 82$ Hz, 4F, $[\text{BF}_4]^-$)
^{13}C -NMR: $\delta = 121.86$ (m, C-1), 143.28 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 268.5$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 16.2$ Hz, C-2,6), 138.25 (dm, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 267.8$ Hz), 148.54 (dm, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 273.8$ Hz)
^{11}B -NMR: $\delta = -1.21$ (s, $\tau_{1/2} = 18$ Hz)
zum Vergleich: $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+ \cdot ^-[\text{c}]$ ^{19}F -NMR: $\delta = -125.15$ (2F, <i>o</i> -F), -141.86 (1F, <i>p</i> -F), -154.69 (2F, <i>m</i> -F) $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot ^-[\text{c}]$ ^{19}F -NMR: $\delta = -123.02$ (2F, <i>o</i> -F), -144.55 (1F, <i>p</i> -F), -156.87 (2F, <i>m</i> -F), -161.24 (2F, IF ₂)

[a] Gemessen mit einem Bruker-AVANCE-DRX-500-Gerät; $\delta(\text{Xe})$ -Werte relativ zu XeOF_4 , 24°C ; $\delta(\text{F})$ -Werte relativ zu CCl_3F mit C_6F_6 als internem Standard; $\delta(\text{C})$ -Werte relativ zu TMS mit dem jeweiligen Lösungsmittel als internem Standard; $\delta(\text{B})$ -Werte relativ zu $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. In Klammer stehen nach den δ -Werten Angaben zur Signalmultiplizität, zum Betrag der Kopplungskonstante J [Hz] und die Signaluordnung.
 [b] Nicht aufgelöstes Signal. [c] Daten aus der Umsetzung von **1** mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$, gemessen mit einem Bruker-WP-80-SY-Gerät.

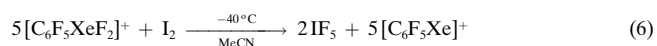
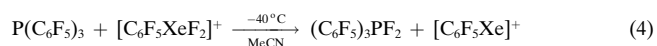
[*] Prof. Dr. H.-J. Frohn, Dr. N. LeBlond
 Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität
 47048 Duisburg (Deutschland)
 Fax: (+49) 203-379-2231
 E-mail: frohn@uni-duisburg.de
 Dr. K. Lutar, Prof. Dr. B. Žemva
 Jožef Stefan Institute Ljubljana
 1001 Ljubljana (Slowenien)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science and Engineering Council of Canada (Postdoc-Stipendium für N.L.) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Ministerium für Wissenschaft und Technologie der Republik Slowenien unterstützt. Die Voruntersuchungen zu dieser Arbeit wurden durch das Deutsch-Slowenische Projekt „Versuche zur ersten Synthese von Xenon(IV)-Kohlenstoff-Verbindungen“ gefördert.

und CD₃CN bei –40 °C zeigt Signale mit den entsprechenden Integrationsverhältnissen bei –29.54 (XeF₂), –125.51 (*o*-F), –134.97 (*p*-F) –153.44 (*m*-F) und –149.01 ([BF₄][–]). Beim Signal des XeF₂-Fragmentes treten Satelliten für eine ¹J-Kopplung zu ¹²⁹Xe (26.44 % natürliche Häufigkeit; *I* = 1/2) mit ¹J(¹⁹F, ¹²⁹Xe) = 3893 Hz auf. Dieser ¹J-Wert ist von gleicher Größenordnung wie der in **2** (¹J(¹⁹F, ¹²⁹Xe) = 3908 Hz (MeCN, –40 °C)), jedoch ist das F-Zentrum in **1** stärker abgeschirmt als das in **2** (δ = –19.08). Das ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum von **1** zeigt bei δ = –1706.5 ein Triplett (¹J(¹²⁹Xe, ¹⁹F) = 3892 Hz). Dieses Signal ist gegenüber dem von **2** signifikant abgeschirmt (δ = 316.9, ¹J(¹²⁹Xe, ¹⁹F) = 3895 Hz (MeCN, 24 °C)).^[11] Die Relation ähnelt der zwischen [C₆F₅Xe]⁺ (δ = –3807.8) und XeF₂ (δ = –1784.5). Die gleiche Lösung von **1** zeigt bei –40 °C im ¹³C-NMR-Spektrum Signale bei δ = 121.86 (C-1), 143.28 (C-2,6), 138.25 (C-3,5) und 148.54 (C-4) und im ¹¹B-NMR-Spektrum ein Singulett bei δ = –1.21.

Erste Untersuchungen zur Reaktivität des [C₆F₅XeF₂]⁺-Ions in Salz **1** wurden durchgeführt. Dabei wird die oxidativ-fluorierende Wirkung des XeF₂-Fragmentes aufgezeigt und anhand des Produktes [C₆F₅Xe]⁺ der Nachweis für die Xe-C-Bindung in **1** geführt.

Das Phosphan P(C₆F₅)₃ lässt sich mit [C₆F₅XeF₂]⁺ zum Phosphoran (C₆F₅)₃PF₂ oxidieren [Gl. (4)]. Für die Oxidation des Iodatoms in C₆F₅I braucht man starke Oxidationsmittel wie F₂,^[12] XeF₂,^[13] ClF, ClOFCF₃, Cl₂O^[14] oder HNO₃/(CF₃CO)₂O.^[15] C₆F₅I lässt sich mit **1** in MeCN zu C₆F₅IF₂ umsetzen [Gl. (5)].



Die oxidativ-fluorierende Wirkung von [C₆F₅XeF₂]⁺ ist unter moderaten Bedingungen (koordinierendes Solvens MeCN) noch so groß, dass I₂ zu IF₅ oxidiert wird [Gl. (6)].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit (Argonatmosphäre) in FEP-Fallen (FEP = Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer) durchgeführt.

Eine –78 °C kalte Lösung von **3** (140 μmol) in CH₂Cl₂ (400 μL) wurde zu einer –78 °C kalten Suspension von **2** (117 μmol) in CH₂Cl₂ (400 μL) gegeben. Unter Rühren wurde der Ansatz auf –55 °C aufgewärmt. Dabei resultierte ein gelber Feststoff. Nach 45 min bei –55 °C wurde die Mutterlauge abgetrennt und der Feststoff in CH₃CN/CD₃CN (1/1; 400 μL; –45 °C) gelöst (Tabelle 1).

Umsetzungen von **1**: Gelbe MeCN-Lösungen von **1** (ca. 30 μmol) wurden bei –40 °C mit überstöchiometrischen Mengen Reagens (P(C₆F₅)₃ als MeCN-Lösung, C₆F₅I als Flüssigkeit und I₂ als Feststoff) umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt. IF₅ als Hauptprodukt der I₂-Umsetzung lieferte ein Dublett (I(F_{aq})₄) bei δ = 4.10 und ein Quintett (IF_{ax}) bei δ = 52.80 mit einer Kopplungskonstanten ³J(F-F) von 83.5 Hz.

Im Reaktionsansatz mit C₆F₅I wurden neben dem C₆F₅I-Überschuss äquimolare Mengen an C₆F₅IF₂ und [C₆F₅Xe]⁺ (Tabelle 1) gefunden.

Bei der Reaktion mit Phosphan wurde das Lösungsmittel bei –30 °C im Vakuum abdestilliert, die organischen Molekülverbindungen wurden mit CH₂Cl₂ bei –30 °C extrahiert und der feste Rückstand wurde in MeCN

gelöst (Hauptprodukt: [C₆F₅Xe][BF₄] (Tabelle 1)). Der Extrakt der Phosphanumsetzung wurde ¹⁹F-NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert: δ = 1.32 (dhept., ¹J(F-P) = 694.5, ⁴J(F-F) = 16.3 Hz, 2F; PF₂), –132.73 (6F, *o*-F), –146.50 (3F, *p*-F), –159.48 (6F, *m*-F); GC-MS (70 ev): *m/z* (%): 570 (5) [M⁺], 551 (3) [M⁺ – F], 403 (100) [M⁺ – C₆F₅].

Eingegangen am 26. August 1999 [Z13929]

- [1] J. H. Holloway, E. G. Hope, *Adv. Inorg. Chem.* **1999**, *46*, 51–100, zit. Lit.
- [2] a) D. Naumann, W. Tyrra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 47–50; b) H.-J. Frohn, S. Jakobs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 625–627.
- [3] a) H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1072–1074; b) H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Chem. Commun.* **1999**, 919–920.
- [4] V. V. Zhdankin, P. J. Stang, N. S. Zefirov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 578–579.
- [5] H.-J. Frohn, T. Schroer, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2751–2753; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2554–2556.
- [6] D. Naumann, W. Tyrra, R. Gmann, D. Pfolk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2651–2653.
- [7] H.-J. Frohn, St. Jakobs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1534–1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1506–1507.
- [8] H.-J. Frohn, H. Franke, P. Fritzen, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [9] H.-J. Frohn, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *89*, 59–63.
- [10] H.-J. Frohn, W. Breuer, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *47*, 301–315.
- [11] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. P. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3351–3361.
- [12] M. Schmeißer, K. Dahmen, P. Sartori, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 307–311.
- [13] L. M. Yagupol'skii, V. V. Lyalin, V. V. Orda, L. A. Alekseeva, *Zh. Org. Khim.* **1970**, *6*, 329–332; englische Übersetzung: *J. Org. Chem. (USSR)* **1970**, *6*, 317–319.
- [14] H.-J. Frohn, J. Helber, *J. Fluorine Chem.* **1980**, *16*, 568.
- [15] M. Schmeißer, K. Dahmen, P. Sartori, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1633–1637.

Enzymatische Synthese von Neoglycopeptid-Bausteinen**

Delphine Ramos, Patrick Rollin und Werner Klaffke*

Glycosylierte Strukturen sind von ambivalenter Bedeutung, denn einerseits sind sie für die korrekte interzelluläre Kommunikation unerlässlich, andererseits können sie als Anker für pathogene Organismen dienen. Beide Eigenschaften sind von Bedeutung für biomedizinische Anwendungen, die wiederum einen präparativ einfachen Zugriff auf eine Bibliothek an Glycoproteinen erfordern. Idealerweise sollten

[*] Prof. Dr. W. Klaffke
Organisch-Chemisches Institut der Universität
48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-83-36501
E-mail: werner.klaffke@uni-muenster.de
Dipl.-Chem. D. Ramos
Unilever Research Vlaardingen
3133 AT Vlaardingen (Niederlande)
Prof. Dr. P. Rollin
ICOA/Université d'Orléans B.P. 6759
45067 Orléans Cedex 2 (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde durch die großzügige finanzielle Unterstützung von Unilever Research Vlaardingen, Niederlande, ermöglicht. Das Enzym Transglutaminase (EC 2.3.2.13) wurde uns freundlicherweise von Ajinomoto Co. Europe, Hamburg, zur Verfügung gestellt.