

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 $\text{Xe}^{\text{IV}}\text{-F}$ - und $\text{Xe}^{\text{IV}}\text{-O}$ -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 $\text{Xe}^{\text{II}}\text{-C}$ -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 $\text{Xe}^{\text{II}}\text{-C}$ -Bindung erfolgte durch nucleophile Substitution überwiegend mit Organoboranen [Xenodeborylierung: Gl. (1)] und in einigen speziellen Fällen durch elektrophile Substitution an elektronenarmen Arenen [Xenonylierung: Gl. (2)].^[6]

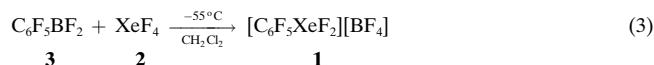


Wir haben nun versucht, dass von uns optimierte Verfahren der Xenodeborylierung auch auf Xe^{IV} zu übertragen. Das erhöhte Oxidationspotential von XeF_4 verglichen mit dem von XeF_2 erfordert schwer oxidierbare Substrate und Coprodukte mit elektronenarmen organischen Resten. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, welches erfolgreich für die Fluor-Aryl-Substitution in XeF_2 eingesetzt wurde,^[7] schied als Substrat aus, da nach Arylübertragung das nucleophile und oxidierbare $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BF}_2]^-$ -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

[*] 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)

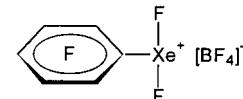
[**] Diese Arbeit wurde vom National Science and Engineering Council of Canada (Postdoc-Stipendium für N.L.) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Ministerium für Wissenschaft und Technologie der Republik Slowenien unterstützt. Die Voruntersuchungen zu dieser Arbeit wurden durch das Deutsch-Slowenische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

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 Arylüberträgerreagens 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. Pentafluorphenylbordifluorid **3** reagiert in glatter Reaktion mit Xenontetrafluorid **2** (unvollständig in CH_2Cl_2 gelöst) bei -55°C und liefert in nahezu quantitatativem 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 -trigonale-bipyramidalen Anordnung, also eine T-förmige Molekülgometrie 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, ${}^1\text{J}({}^{129}\text{Xe}-{}^{19}\text{F}) = 3892$ Hz)
 ^{19}F -NMR: $\delta = -29.54$ (s, $\tau_{1/2} = 20$ Hz, 2F, XeF_2 mit ^{129}Xe -Satelliten, ${}^1\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{129}\text{Xe}) = 3893$ Hz), -125.51 (m,^[b] 2F, *o*-F), -134.97 (m,^[b] 1F, *p*-F), -153.44 (m, 2F, *m*-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, ${}^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F}) = 268.5$ Hz, ${}^2\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F}) = 16.2$ Hz, C-2,6) 138.25 (dm, ${}^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F}) = 267.8$ Hz), 148.54 (dm, ${}^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F}) = 273.8$ Hz)

^{11}B -NMR: $\delta = -1.21$ (s, $\tau_{1/2} = 18$ Hz)

zum Vergleich:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^{+}:\text{c}$

^{19}F -NMR: $\delta = -125.15$ (2F, *o*-F), -141.86 (1F, *p*-F), -154.69 (2F, *m*-F)
 $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2:\text{c}$

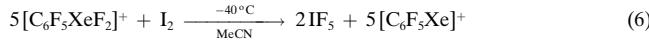
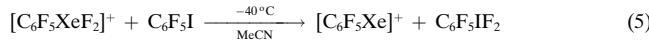
^{19}F -NMR: $\delta = -123.02$ (2F, *o*-F), -144.55 (1F, *p*-F), -156.87 (2F, *m*-F), -161.24 (2F, $[\text{IF}_2]$)

[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 Klammern stehen nach den δ -Werten Angaben zur Signalmultiplizität, zum Betrag der Kopplungskonstante J [Hz] und die Signalzuordnung.
[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.

und CD_3CN bei -40°C zeigt Signale mit den entsprechenden Integrationsverhältnissen bei -29.54 (XeF_2), -125.51 (o-F), -134.97 (p-F) – 153.44 (m-F) und -149.01 ($[\text{BF}_4]^-$). Beim Signal des XeF_2 -Fragmentes treten Satelliten für eine 1J -Kopplung zu ^{129}Xe (26.44 % natürliche Häufigkeit; $I=1/2$) mit $^1J(^{19}\text{F}-^{129}\text{Xe}) = 3893$ Hz auf. Dieser 1J -Wert ist von gleicher Größenordnung wie der in **2** ($^1J(^{19}\text{F}-^{129}\text{Xe}) = 3908$ Hz (MeCN , -40°C)), jedoch ist das F-Zentrum in **1** stärker abgeschirmt als das in **2** ($\delta = -19.08$). Das ^{129}Xe -NMR-Spektrum von **1** zeigt bei $\delta = -1706.5$ ein Triplet ($^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 3892$ Hz). Dieses Signal ist gegenüber dem von **2** signifikant abgeschirmt ($\delta = 316.9$, $^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 3895$ Hz (MeCN , 24°C)).^[11] Die Relation ähnelt der zwischen $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ ($\delta = -3807.8$) und XeF_2 ($\delta = -1784.5$). Die gleiche Lösung von **1** zeigt bei -40°C im ^{13}C -NMR-Spektrum Signale bei $\delta = 121.86$ (C-1), 143.28 (C-2,6), 138.25 (C-3,5) und 148.54 (C-4) und im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = -1.21$.

Erste Untersuchungen zur Reaktivität des $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2]^+$ -Ions in Salz **1** wurden durchgeführt. Dabei wird die oxidativ-fluorierende Wirkung des XeF_2 -Fragmentes aufgezeigt und anhand des Produktes $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ der Nachweis für die Xe-C-Bindung in **1** geführt.

Das Phosphan $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ lässt sich mit $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2]^+$ zum Phosphoran $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ oxidieren [Gl. (4)]. Für die Oxidation des Iodatoms in $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ braucht man starke Oxidationsmittel wie F_2 ,^[12] XeF_2 ,^[13] ClF , ClOClF_3 , Cl_2O ^[14] oder HNO_3 / $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$.^[15] $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ lässt sich mit **1** in MeCN zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ umsetzen [Gl. (5)].



Die oxidativ-fluorierende Wirkung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2]^+$ ist unter moderaten Bedingungen (koordinierendes Solvens MeCN) noch so groß, dass I_2 zu IF_5 oxidiert wird [Gl. (6)].

Experimentelles

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

Eine -78°C kalte Lösung von **3** (140 μmol) in CH_2Cl_2 (400 μL) wurde zu einer -78°C kalten Suspension von **2** (117 μmol) in CH_2Cl_2 (400 μL) gegeben. Unter Röhren 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 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ (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 ($\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als MeCN -Lösung, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ als Flüssigkeit und I_2 als Feststoff) umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. IF_5 als Hauptprodukt der I_2 -Umsetzung lieferte ein Dublett ($\text{I}(\text{F}_{\text{aq}})_4$) bei $\delta = 4.10$ und ein Quintett (IF_{ax}) bei $\delta = 52.80$ mit einer Kopplungskonstanten $^2J(\text{F}-\text{F})$ von 83.5 Hz.

Im Reaktionsansatz mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ wurden neben dem $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ -Überschuss äquimolare Mengen an $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ (Tabelle 1) gefunden.

Bei der Reaktion mit Phosphan wurde das Lösungsmittel bei -30°C im Vakuum abdestilliert, die organischen Molekülverbindungen wurden mit CH_2Cl_2 bei -30°C extrahiert und der feste Rückstand wurde in MeCN

gelöst (Hauptprodukt: $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (Tabelle 1)). Der Extrakt der Phosphanumsetzung wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert: $\delta = 1.32$ (dhept., $^1J(\text{F}-\text{P}) = 694.5$, $^4J(\text{F}-\text{F}) = 16.3$ Hz, 2F; PF_2), -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) [$M^+ - \text{F}$], 403 (100) [$M^+ - \text{C}_6\text{F}_5$].

Eingegangen am 26. August 1999 [Z 13929]

- [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. Gnann, D. Pfollk, *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*

Glycosyierte 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.