

unter dem katalytischen Einfluss von Metallionen. Ähnliche Reaktionen sind in technischen Anwendungen weit verbreitet. Wir dürfen daher annehmen, dass stochastische Resonanz in einer Reihe chemischer Prozesse von Bedeutung ist. Chemische Umsetzungen können unter geschlossenen, halboffenen oder offenen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, und ihr dynamisches Verhalten kann durch stets vorhandene statistische Fluktuationen^[13] beeinflusst werden. Statistisches Rauschen wird üblicherweise als Störfaktor betrachtet, der in einem chemischen Prozess möglichst minimiert werden sollte. Unsere Experimente zeigen jedoch, dass Rauschen durch stochastische Resonanz einen positiven Effekt ausüben kann. In bestimmten Fällen, bei denen ein großes Signal-Rausch-Verhältnis gewünscht wird, kann es nützlich sein, die Rauschamplitude zu erhöhen statt sie zu senken!

Experimentelles

Alle verwendeten Chemikalien waren von analytischem Reinheitsgrad (p.a.). Stammlösungen von $1.0 \cdot 10^{-3}$ M Ascorbinsäure (H_2Asc) und $4.0 \cdot 10^{-6}$ M Kupfer(II)-sulfat, jeweils mit $1.2 \cdot 10^{-4}$ M H_2SO_4 und 0.08 M Na_2SO_4 , wurden mit hochreinem Wasser (Millipore) hergestellt. Lösungen von Ascorbinsäure wurden unmittelbar vor Gebrauch angesetzt.

Alle Experimente wurden in einem CSTR bei konstanter Temperatur (298.0 ± 0.1 K) durchgeführt. Eine genaue Beschreibung des Versuchsaufbaus findet sich in Lit. [4–7]. Der Zustand der Reaktion wurde über die Messung des elektrochemischen Potentials mit einer Pt-Elektrode gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode charakterisiert. Messwerte wurden in konstanten Zeitschritten von 0.1 s über einen Messverstärker und einen 16-bit-A/D-Wandler in einen Laborcomputer eingelesen. Wegen des zwischengeschalteten Messverstärkers werden die gemessenen Potentiale in dieser Arbeit in willkürlichen Einheiten angegeben.

Die Experimente wurden bei verschiedenen Fließgeschwindigkeiten und Rauschamplituden durchgeführt. Die Reaktionslösungen wurden mittels einer computergesteuerten, hochpräzisen Zweikanalpumpe in den Reaktor befördert. Kanal 1 enthielt $1.0 \cdot 10^{-3}$ M H_2Asc , $1.2 \cdot 10^{-4}$ M H_2SO_4 und 0.08 M Na_2SO_4 . Kanal 2 enthielt $4.0 \cdot 10^{-6}$ M Kupfer(II)-sulfat, $1.2 \cdot 10^{-4}$ M H_2SO_4 und 0.08 M Na_2SO_4 . Die Reaktorkonzentrationen nach dem Mischen, aber vor der Reaktion sind demnach: $[\text{H}_2\text{Asc}]_0 = 5.0 \cdot 10^{-4}$ M; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2.0 \cdot 10^{-6}$ M; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.2 \cdot 10^{-4}$ M; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 0.08$ M.

Die Fließgeschwindigkeit wurde nach Gleichung (1) durch einen Laborrechner gesteuert.

Eingegangen am 28. Juni 2000 [Z15351]

- [1] L. Gammaitoni, P. Hänggi, P. Jung, F. Marchesoni, *Rev. Mod. Phys.* **1998**, *70*, 223–287; B. McNamara, K. Wiesenfeld, *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 4854–4869; M. I. Dykman, D. G. Luchinsky, P. V. E. McClintock, N. D. Stein, N. G. Stocks, *Phys. Rev. A* **1992**, *46*, 1713–1716.
- [2] P. Jung, P. Hänggi, *Phys. Rev. A* **1991**, *44*, 8032–8042; K. Wiesenfeld, F. Moss, *Nature* **1995**, *373*, 33–36; T. Amemiya, T. Ohmori, M. Nakaiwa, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3451–3454.
- [3] R. Benzi, G. Parisi, A. Sutera, A. Vulpiani, *Tellus* **1982**, *34*, 10–16; C. Nicolis, *Tellus* **1982**, *34*, 1–9; K. Wiesenfeld, *Phys. World* **1993**, *6*, 23–24; F. Moss, A. Bulsara, M. F. Shlesinger, *J. Stat. Phys.* **1993**, *70*, 1–512; A. D. Hibbs, A. L. Singsaas, E. W. Jacobs, A. R. Bulsara, J. J. Bekkedahl, F. Moss, *J. Appl. Phys.* **1995**, *77*, 2582–2590; J. J. Collins, T. T. Imhoff, P. Grigg, *J. Neurophysiol.* **1996**, *76*, 642–645.
- [4] A. Guderian, G. Dechert, K.-P. Zeyer, F. W. Schneider, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4437–4441.
- [5] W. Hohmann, J. Müller, F. W. Schneider, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5388–5392.
- [6] A. Förster, A. Guderian, K.-P. Zeyer, G. Dechert, F. W. Schneider, *Int. J. Neural Sys.* **1996**, *7*, 385–391.

- [7] A. Förster, M. Merget, F. W. Schneider, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4442–4447.
- [8] A. V. Bazilchuk, P. E. Strizhak, *Theor. Exp. Chem. Engl. Transl.* **2000**, *36*, 95–100.
- [9] S. Kadar, J. Wang, K. Showalter, *Nature* **1988**, *391*, 770–772.
- [10] S. Fauve, F. Heslot, *Phys. Lett. A* **1983**, *97*, 5–7; R. F. Fox, *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 4148–4153; R. Bartussek, P. Hänggi, P. Jung, *Phys. Rev. E* **1994**, *49*, 3930–3939.
- [11] P. Jung, P. Talkner, *Phys. Rev. E* **1995**, *51*, 2640–2643.
- [12] J. E. Gentle in *Numerical Linear Algebra for Applications in Statistics*, Springer, Berlin, **1998**, S. 102–103; J. C. Nash in *Numerical Methods for Computers: Linear Algebra and Function Minimisation*, Adam Hilger, Bristol, **1990**, S. 30–48.
- [13] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, New York, **1972**.

Bis(pentafluorophenyl)xenon, $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ – ein homoleptisches Diarylxenon-Derivat**

Nicola Maggiarosa, Dieter Naumann* und Wieland Tyrra

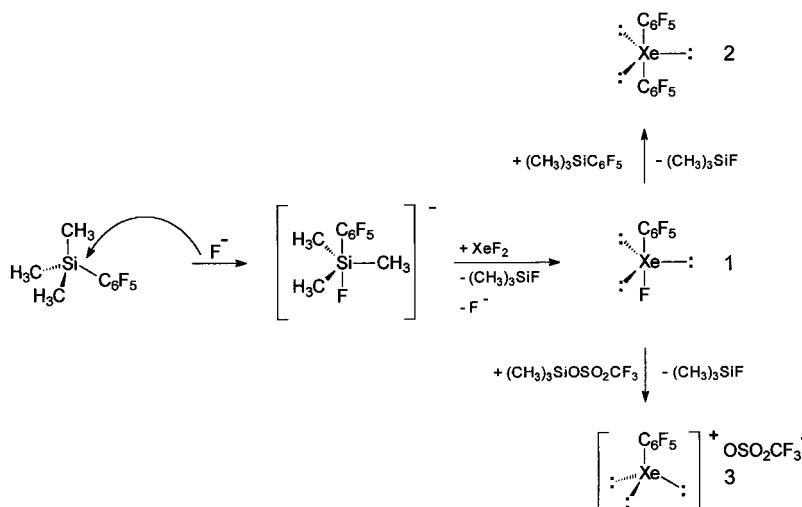
Professor Herbert Jacobs zum 65. Geburtstag gewidmet

Als erstes Organoxenon(II)-Derivat wurde 1989 das $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Ion in Form von Boraten synthetisiert.^[1, 2] In den folgenden Jahren konnten zahlreiche neue Xe-C-Verbindungen mit dem Strukturelement $[\text{Xe}-\text{C}]^+$ hergestellt und charakterisiert werden.^[3–8] Als bisher einzige $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^{\text{II}}$ -Verbindungen mit zwei kovalenten Bindungen wurden $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$, $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}]^+[\text{AsF}_6]^-$ ^[9] und $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeOCOC}_6\text{F}_5$ ^[10] beschrieben. Die Existenz einer Xe-Verbindung mit zwei Xe-C-Bindungen ist bisher nicht gesichert. Zwar wurde bereits 1979 die Bildung von $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ beschrieben;^[11] diese Arbeit konnte jedoch nicht reproduziert werden und wird bis heute kontrovers diskutiert.

Untersuchungen über Substitutionen an XeF_2 ließen erwarten, dass die Synthese einer zumindest für einen spektroskopischen Nachweis ausreichend stabilen C-Xe-C-Verbindung ausgehend von Arylsilanen möglich ist, obwohl ältere Arbeiten an ähnlichen Systemen keine gesicherten Hinweise auf Verbindungen mit Xe-C-Einheiten lieferen.^[5, 12] Bei der Reaktion von XeF_2 mit Me_3SiCF_3 hatten wir die Bildung von C_2F_6 festgestellt, was sich mit einer intermediären Bildung von $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ erklären lässt.^[13] Da Pentafluorphenylxenon-Derivate eine höhere thermische Stabilität als nicht-aromatische Perfluororganoxenon-Verbindungen aufweisen, haben wir die Reaktion von XeF_2 mit $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ untersucht.

[*] Prof. Dr. D. Naumann, Dr. N. Maggiarosa, Dr. W. Tyrra
Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln
Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)
Fax: (+49) 221-470-5196
E-mail: d.naumann@uni-koeln.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Schema 1. Synthese und Reaktionen von **1**.

Bei der Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ /[Me_4N]F mit XeF_2 in Propionitril, Propionitril/Acetonitril, Acetonitril oder Dichlormethan entsteht $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **2** als erste [10-Xe-2]-Spezies mit zwei Xe-C-Bindungen (Schema 1). **2** ist ein farbloser Feststoff, der sich bei 20°C spontan zersetzt. Die Reaktionen verlaufen analog zu Fluorid-initiierten Trifluormethylierungen^[14] über die reaktiven Zwischenstufen $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}]^-$ und $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$. Bei diesen Reaktionen wird $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ **1** als Intermediat NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Als Nebenprodukte entstehen $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (letzteres durch Reaktion mit dem Lösungsmittel).

Lösungen von **2** im basischen Acetonitril sind bei -40°C mäßig stabil und zersetzen sich innerhalb von 24 Stunden vollständig zu $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und in untergeordnetem Maße zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$. Oberhalb von -20°C tritt eine unkontrollierbare, spontane Reaktion ein. Dagegen wird selbst nach mehreren Tagen unterhalb von -65°C weder in Propionitril/Acetonitril noch in Propionitril, Dichlormethan oder $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ Zersetzung festgestellt. Beim Erwärmen wird auch in diesen Lösungsmitteln ab -45°C die stetige Zunahme der Bildung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ bzw. $\text{C}_6\text{F}_5\text{D}$ nachgewiesen. In Acetonitril oder deuteriertem Acetonitril löst sich **2** deutlich besser als in Propionitril, Dichlormethan oder Aceton.

Versuche, **1** in reiner Form herzustellen, blieben bislang erfolglos. Das Produkt **1** enthält stets geringe Mengen ($< 5\%$) **2**. Bei der Reaktion von **1** mit $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ entsteht **3**. Dies lässt erwarten, dass **1** als Edukt für die Synthese weiterer kova-

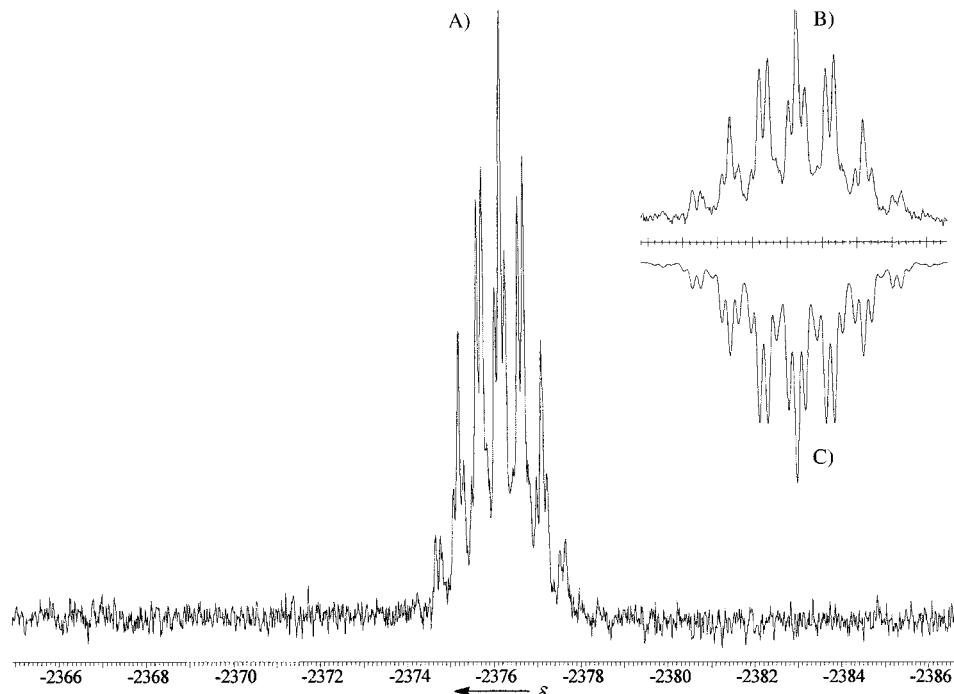
lent aufgebauter $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe-R}$ -Verbindungen gut geeignet ist.

Wird eine Suspension von elementarem Quecksilber in Acetonitril bei -40°C bis Raumtemperatur mit **2** umgesetzt, entsteht $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ neben $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und Spuren von $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, welche anhand ihrer ^{19}F -NMR-Spektren identifiziert werden.

2 wird NMR-spektroskopisch durch ein $[\text{AC}]_2\text{B}]_2\text{X}$ -Spinsystem beschrieben. Die Signalauflösung des $[\text{AC}]_2\text{B}]_2$ -Teils ist der eines $[\text{AZ}]_2\text{M}]_2$ -Typus sehr ähnlich. Der Analyse des $[\text{AZ}]_2\text{M}]_2$ -Teils im ^{129}Xe -NMR-Spektrums liegt die Analyse des als Modellsubstanz dienenden $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SiBr}_2$ ^[15] zugrunde, wobei der Einfluss der Effekte höherer Ordnung auf die Signale des ^{129}Xe -Spektrums sehr gering ist. Die aus der Analyse des ^{129}Xe -NMR-Spektrums in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei -58°C (Abbildung 1, A) ermittelten

Kopplungskonstanten ergeben Beträge für $^3J(\text{Xe},\text{F}) = 45.1$, $^4J(\text{Xe},\text{F}) = 34.7$ und $^5J(\text{Xe},\text{F}) = 9.5$ Hz. Das simulierte ^{129}Xe -NMR-Spektrum (C) stimmt mit den experimentellen (A und B) gut überein.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **1** beträgt die chemische Verschiebung für das an Xenon gebundene F-Atom in Propionitril/Acetonitril bei -58°C 2.3 (Abbildung 2) und in Dichlormethan -1.6, der Linienabstand des Pseudoseptetts beträgt 9.8 Hz. In Acetonitril tritt das Signal als breites Singulett bei $\delta = 4.5$ auf und kann durch Zugabe von $[\text{Me}_4\text{N}]F$ in ein nicht aufgelöstes Multiplett mit einer Linienbreite von $\tau_{1/2} = 10$ Hz überführt werden. Dies deutet in Analogie zu dem Pentafluoroxenat(iv)-Ion^[16] auf einen schnellen Austausch des terminalen F-Atoms im basischen, gut koordinie-

Abbildung 1. ^{129}Xe -NMR-Spektrum von **2** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei -58°C gemessen (A), Ausschnitt des experimentellen Spektrums (B) und entsprechender Ausschnitt eines simulierten Spektrums (C).

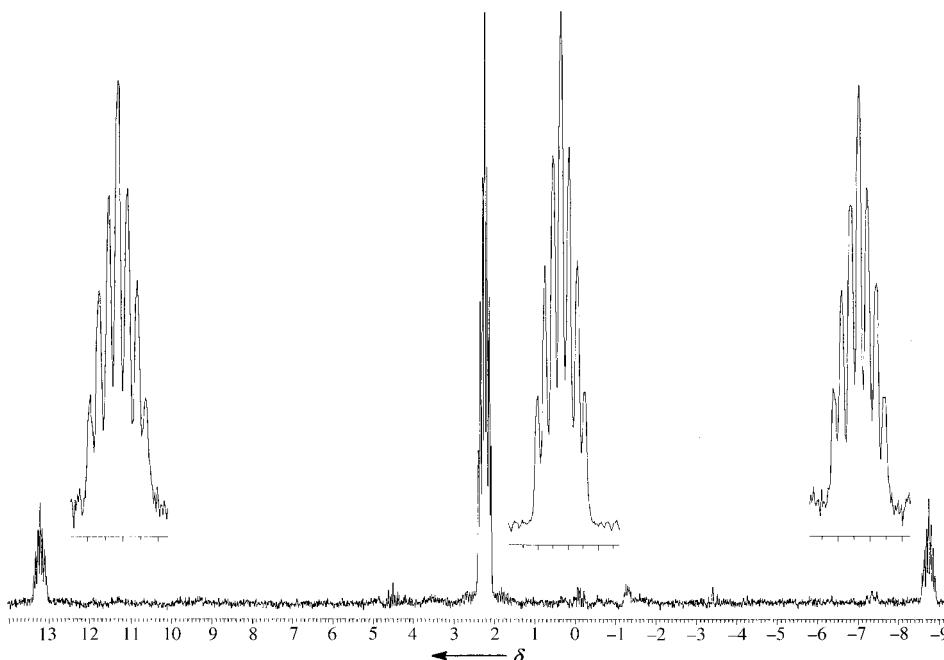


Abbildung 2. ^{19}F -NMR-Spektrum von **1** (FXe-Teil) in EtCN/MeCN bei -58°C .

renden Acetonitril hin. Das ^{129}Xe -NMR-Signal von **1** wird in Acetonitril bei $\delta = -2004.3$ detektiert und ist wie erwartet zu einem Dublett ($^1J(\text{Xe},\text{F}) = 4099.6$ Hz) von Triplets ($^3J(\text{Xe},\text{F}) = 82$ Hz) von Multipletts aufgespalten.

Bei einem Vergleich der ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopischen Daten für das $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Ion **3**^[1, 2] mit denen von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeOCOC}_6\text{F}_5$,^[10] $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$, $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}][\text{AsF}_6]$,^[9] **1** und **2** (Tabelle 1) fällt auf, dass beim Übergang zu den kovalenten Verbindungen besonders das *p*-Fluorsignal erheblich zu hohem Feld verschoben wird. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt mit $\Delta\delta \approx 11$ für **2** gegenüber dem Kation und $\Delta\delta \approx 5$ bzw. 6 gegenüber den unsymmetrischen Verbindungen.

Diese Hochfeldverschiebung spricht für die Abnahme der mesomeren Wechselwirkung zwischen der C_6F_5 -Gruppe und dem Xe^{II} -Zentrum.^[10] Die Hochfeldverschiebung des ^{129}Xe -Signals von **2** und die gleichzeitige Tieffeldverschiebung des C-1-Signals gegenüber entsprechenden Signalen anderer Pentafluorphenylxenon-Derivate (Tabelle 1) belegt, dass die effektive Ladung am Xenonatom signifikant niedriger und an

den C-1-Atomen signifikant höher ist als bei allen bisher beschriebenen Verbindungen.

Experimentelles

2: XeF_2 (1.10 g, 6.50 mmol) wird in einem Schlenk-Rohr bei -78°C im Lösungsmittel (40 mL)(EtCN, EtCN/MeCN (2:1), MeCN (-40°C), CH_2Cl_2) suspendiert. Nach der Zugabe von $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ (3.43 g, 2.72 mL, 14.29 mmol) wird unter Rühren bis auf -60°C erwärmt. Anschließend werden zu dieser Suspension vorgekühltes $[\text{Me}_4\text{N}]^+\text{F}^-$ (0.01 g, 0.11 mmol) gegeben,^[14] kurzzeitig auf -40°C erwärmt und erneut auf -60°C gekühlt. Es bildet sich eine klare, farblose Lösung. Anschließend wird für weitere 4 Stunden bei -60°C gerührt, wobei XeF_2 und $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ vollständig abreagieren (^{19}F -NMR). Hierbei wird die Bildung von **2** als weißer Niederschlag beobachtet. Zu dieser Suspension wird, außer im Fall von MeCN, bei -78°C vorgekühltes Pentan gegeben, wodurch **2** vollständig ausfällt. Die restliche Lösung wird verworfen und der so erhaltene Feststoff mehrmals mit Pentan gewaschen. Die

Nebenprodukte $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, Me_3SiF und $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ sind anders als **2** in Pentan sehr gut löslich und werden so, soweit nicht bereits mit der überstehenden Lösung verworfen, leicht abgetrennt. Bei 10^{-3} mbar und -50 bis -35°C wird **2** getrocknet und als farbloser Feststoff erhalten. **2** wird in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ aufgenommen und ^{129}Xe -, ^{19}F - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch vermessen.

Vorsicht! Bereits geringe Verunreinigungen führen zu einer Erniedrigung der Zersetzungstemperatur des isolierten Feststoffes **2**. Eine Kristallisation gelang bisher nicht.

Bei analoger Reaktionsführung mit einem stöchiometrischen Verhältnis $\text{XeF}_2:\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5 = 1:1$ wird **1** als Hauptprodukt erhalten.

Eingegangen am 13. Juli 2000 [Z15444]

- [1] D. Naumann, W. Tyrra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 47–50.
- [2] 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, 1506–1508.
- [3] H. Butler, D. Naumann, W. Tyrra, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 739–758.
- [4] D. Naumann, H. Butler, R. Gnann, W. Tyrra, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 861–863.
- [5] D. Naumann, W. Tyrra, D. Pfolk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 987–992.

Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten ausgewählter Pentafluorphenylxenon-Verbindungen.^[a]

Verbindung	$\delta(\text{F-2,6})$	$\delta(\text{F-3,5})$	$\delta(\text{F-4})$	$\delta(\text{Xe})$	$^3J(\text{Xe},\text{F})$	$\delta(\text{C-1})$	$^1J(\text{Xe},\text{C})$	Solvens ($T^\circ\text{C}$)
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{F}_2]$ ^[2b]	-125.2	-154.7	-142.0	-1980	69	82.8	119	MeCN/(-30)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeOCOC}_6\text{F}_5$ ^{[b], [10]}	-128.3	-154.8	-144.7	-2030	86	91.3	n.b.	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/(-10)$
$[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}][\text{AsF}_6]$ ^[9]	-128.6	-155.5	-144.3	-2116	81	92.9	195	$\text{CD}_3\text{CN}/(-40)$
$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ 1	-129.3	-157.8	-148.4 ^[c]	-2004	82			MeCN/(-30)
	-128.8	-156.1	-146.5 ^[d]	-1994	80			$\text{CH}_2\text{Cl}_2/(-30)$
	-129.9	-158.1	-148.6 ^[e]		81			EtCN/MeCN/(-58)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ ^[9]	-130.8	-155.5	-146.2	-2295	94	101.6	208	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/(-60)$
$\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 2	-131.4	-158.4	-153.4	-2376	45 ^[f]	123.2 ^[g]	320	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}/(-58)$

[a] Die NMR-Spektren wurden mit AMX-300- und AC-200-Spektrometern der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind auf die externen Standards XeF_2 (^{129}Xe), CCl_3F (^{19}F) und TMS (^{13}C) bezogen. [b] $\delta(\text{Xe})$ für $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeOCOC}_6\text{F}_5$ umgerechnet nach Lit. [17]: $\delta(\text{XeF}_2) = \delta(\text{XeF}_4\text{O}) + 1822$. [c] $\delta = 4.5$ (tm, breit, $^1J(\text{Xe},\text{F}) = 4099.6$ Hz; FXe). [d] $\delta = -1.6$ (tm, $^1J(\text{Xe},\text{F}) = 4035.9$ Hz; FXe). [e] $\delta = 2.3$ (pseudo-sept, $^1J(\text{Xe},\text{F}) = 4125.0$ Hz; FXe). [f] $^4J(\text{Xe},\text{F}) = 34.7$ Hz; $^5J(\text{Xe},\text{F}) = 9.5$ Hz. [g] $^{13}\text{C}(\text{F})$ -NMR: $\delta = 143.4$ (s, $^2J(\text{Xe},\text{C}) = 148$ Hz; C-2,6), 136.7 (s; C-3,5), 141.1 (s; C-4).

- [6] a) D. Naumann, W. Tyrra, R. Gnann, D. Pfolk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2651–2653; b) D. Naumann, W. Tyrra, R. Gnann, D. Pfolk, T. Gilles, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1821–1834.
- [7] V. V. Zhdankin, P. J. Stang, N. S. Zefirov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 578–579.
- [8] H. J. Frohn, V. V. Bardin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1072–1074.
- [9] H. J. Frohn, T. Schroer, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2751–2753; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2554–2556.
- [10] H. J. Frohn, A. Klose, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 114–115, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 99–100.
- [11] L. J. Turbini, R. E. Aikman, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5833–5834.
- [12] V. V. Bardin, I. V. Stennikova, G. G. Furin, T. V. Leshina, G. G. Yakobson, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 2580–2588, *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1988**, *58*, 2297–2301; A. P. Lothian, C. A. Ramsden, *Synlett* **1993**, 753–755; V. V. Bardin, H. J. Frohn, *J. Fluorine Chem.* **1993**, *60*, 141–151; H. J. Frohn, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 155–159; H. J. Frohn, M. Giesen, A. Klose, A. Lewin, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 155–164; P. Nongkunsarn, C. A. Ramsden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1996**, 121–122; V. V. Bardin, H. J. Frohn, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *90*, 93–96; C. A. Ramsden, R. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6842–6843.
- [13] N. Maggiarosa, Dissertation, Universität Köln, **1999**.
- [14] N. Maggiarosa, W. Tyrra, D. Naumann, N. V. Kirij, Yu. L. Yagupolskii, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2392–2393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2252–2253.
- [15] G. Hägele, M. Weidenbruch, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 460–470; G. Hägele, M. Weidenbruch, *Org. Magn. Reson.* **1974**, *6*, 66–72.
- [16] 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.
- [17] G. J. Schrobilgen, J. M. Whalen, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5207–5218.

C₆F₅XeF, ein Schlüsselsubstrat in der Xenon-Kohlenstoff-Chemie: Synthese symmetrischer und asymmetrischer Pentafluorphenylxenon-Derivate**

Hermann-Josef Frohn* und Michael Theißen

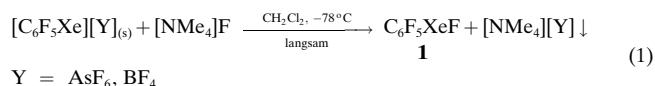
Salzartige Verbindungen mit C-Xe-Bindungen im kationischen Teil [RXe]⁺ sind seit 1989 bekannt, wobei R eine Aryl-,^[1] Alkenyl-,^[2] oder Alkinylgruppe^[3] sein kann. C₆F₅XeO₂CC₆F₅,^[4] C₆F₅XeCl und [(C₆F₅Xe)₂Cl]^{+[5]} haben schwächer kovalente C-Xe-Bindungen (3Z-4e-Bindungen,^[6] asymmetrische hypervalente Bindungen mit unterschiedlich ausgeprägter heteropolarer Bindungskomponente) als die salzartigen [C₆F₅Xe]⁺-Verbindungen. Die Existenz des symmetrischen hypervalenten Moleküls Xe(CF₃)₂^[7] ist äußerst fragwürdig, da bis heute keine zweifelsfreien Konstitutionsnachweise dafür geliefert werden konnten.

[*] Prof. Dr. H.-J. Frohn, Dipl.-Chem. M. Theißen
Fachgebiet Anorganische Chemie
Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
Lotharstraße 1, 47048 Duisburg (Deutschland)
Fax: (+49) 203-379-2231
E-mail: frohn@uni-duisburg.de

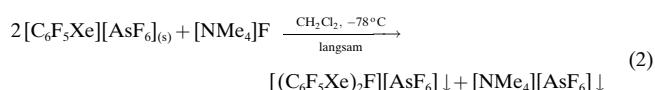
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Aufgrund ihrer hohen Gruppenelektronegativität sollten z.B. Xe(C₆F₅)₂ und Xe(CN)₂ Favoriten für die neue Klasse symmetrischer C-Xe-C-Verbindungen darstellen, da ihr C(1)-Atom Bestandteil eines polarisierbaren π-Elektronensystems ist, und die übrigen stark elektronenziehenden Bindungspartner führen zu einem Elektronenmangel in den C-Liganden.

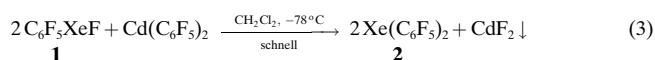
Wir stellen ein neues Synthesekonzept exemplarisch für Xe(C₆F₅)₂ und C₆F₅XeCN vor,^[8] welches auf andere kovalente C₆F₅Xe-C- und C₆F₅Xe-Y-Verbindungen übertragen werden kann. Dabei ist das neuartige asymmetrisch hypervalente Molekül C₆F₅XeF **1**^[9] das entscheidende Schlüsselsubstrat. **1** fällt bei der heterogenen Tieftemperatur-Reaktion von [C₆F₅Xe]⁺-Salzen mit „nacktem“ Fluorid [NMe₄]F in CH₂Cl₂ als lösliches Produkt an (Ausbeute 70 %) [Gl. (1)]. Die elektrophile Substitution von E in C₆F₅-E mit [FXe]⁺, als möglicher alternativer Weg, führt nicht zu **1**, da das Oxidationspotential von [FXe]⁺ selbst für Fluorarene noch zu hoch ist.



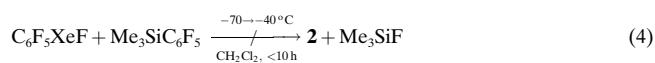
Wird die lösliche Fluoridquelle im Unterschuss eingesetzt, so resultieren mehrkernige fluorverbrückte Xenonium-Spezies [Gl. (2)].



Ab-initio-Rechnungen (Vergleiche in der Gasphase) ergeben, dass in **1** der C-Xe-Abstand länger ist als im [C₆F₅Xe]⁺-Ion und der Xe-F-Abstand länger ist als in XeF₂. Letzteres macht F⁻ zu einer guten Austrittsgruppe. Das permanente Dipolmoment in **1** erleichtert den erfolgreichen Angriff von Nucleophilen am elektrophilen Xe-Zentrum. Mit Cd(C₆F₅)₂ als Arylüberträger lässt sich ein zweiter Arylrest in **1** einführen [Gl. (3)].



Die direkte Einführung der C₆F₅-Gruppe in XeF₂ innerhalb des thermischen Existenzbereiches von **2** gelingt mit Cd(C₆F₅)₂ nicht, da hier die Nucleophilie der Arylgruppe (kein permanentes Dipolmoment!) für die Substitution in XeF₂ nicht ausreicht. Auch die Nucleophilie der Arylgruppe in Me₃SiC₆F₅ reicht in CH₂Cl₂ nicht für die erfolgreiche F-C₆F₅-Substitution in **1** aus [Gl. (4); (siehe auch Lit. [10])].



Dagegen lässt sich die CN-Gruppe mit Me₃SiCN erfolgreich in **1** einführen [Gl. (5)].

