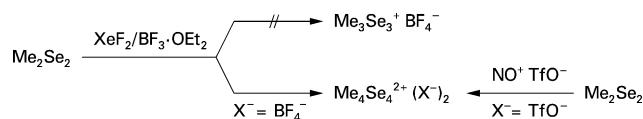


XeF₂/Fluoridakzeptoren als vielseitige Einelektronen-Oxidationsmittel**

Helmut Poleschner* und Konrad Seppelt

Die besonderen Bindungsverhältnisse in den von uns erstmals synthetisierten dreigliedrigen cyclischen Selenirenumionen^[1] wollten wir durch eine Elektronendichtebestimmung mittels hochauflösender Röntgenbeugung genauer untersuchen. Hierfür sollten die Anionen solcher Salze nur aus schwach streuenden, also leichten Elementen bestehen. Die Idee war, zu deren Synthese den MeSe⁺-Überträger Me₃Se₃⁺ BF₄⁻ durch Oxidation von Me₂Se₂ mit XeF₂ und BF₃·OEt₂ als Fluoridakzeptor analog zu Me₃Se₃⁺ SbCl₆⁻^[2] herzustellen. Zu unserer Überraschung führt diese Oxidation jedoch nicht zu Me₃Se₃⁺ BF₄⁻ sondern es entsteht das viergliedrige cyclische Me₄Se₄²⁺ (BF₄⁻)₂ (Schema 1).



Schema 1. Oxidationen von Me₂Se₂.

Dieser Befund ist ein starkes Indiz dafür, dass XeF₂/BF₃·OEt₂ als Einelektronenoxidationsmittel fungiert, denn die von uns entdeckten R₄E₄²⁺ (TfO⁻)₂ (E = Se, Te) wurden durch Oxidation von Dialkyldichalkogeniden R₂E₂ mit NO⁺ TfO⁻ (Tf = CF₃SO₂) als Dimerisierungsprodukte der jeweiligen Radikalkationen R₂Se₂⁺ bzw. R₂Te₂⁺ hergestellt^[3a] (siehe auch Lit. [3b]). Die Struktur des Dikations von Me₄Se₄²⁺ (BF₄⁻)₂ in Abbildung 1 ist identisch mit der von Me₄Se₄²⁺ (TfO⁻)₂^[3a].

Das seit 50 Jahren bekannte Xenondifluorid^[4] hat vor allem als Fluorierungsmittel Bedeutung erlangt,^[5,6] speziell auch in der Chalkogenchemie.^[7] Des Weiteren wurde XeF₂ als Ligand in Metallkomplexen untersucht,^[6] und es ist ein wichtiges Edukt zur Synthese von Organoxenonverbindungen.^[8] XeF₂/BF₃ haben lediglich zwei Arbeitsgruppen als Oxidationsmittel verwendet. Zum einen für die Oxidation eines Ar₄S zum Ar₄S²⁺ (BF₄⁻)₂^[9] und zum anderen für oxidative Carbonylierungen von Metallcarbonylen z. B. von

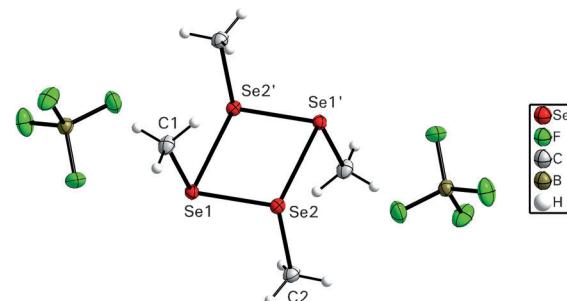


Abbildung 1. Molekülstruktur von Me₄Se₄²⁺ (BF₄⁻)₂ mit Schwingungsellipsoiden einer 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsparameter [pm, °]: Se1-Se2 225.92(4), Se1-Se2' 298.94(4), Se1-C1 194.57(3), Se2-C2 194.76(3); Se1-Se2-Se1' 90.472(3).

[Fe(CO)₅] zu [Fe(CO)₆]²⁺ (BF₄⁻)₂.^[10] Beide Reaktionen sind Zweielektronenoxidationen. Die Autoren haben weder den Charakter von XeF₂/BF₃ als Einelektronenoxidationsmittel erkannt noch eine Ausweitung auf andere Fluoridakzeptoren vorgenommen. Die Oxidation als eine fundamentale chemische Reaktion ist historisch eng mit der Begründung der wissenschaftlichen Chemie durch Lavoisier verknüpft.^[11] In der aktuellen Forschung sind leistungsfähige Einelektronenoxidationsmittel äußerst wichtige Reagenzien. Daher sind wir der Frage nachgegangen, ob die Kombination von XeF₂ mit Fluoridakzeptoren sich zu einem generellen Prinzip für neue Einelektronenoxidationsreagenzien verallgemeinern lässt. Als Fluoridakzeptoren haben wir 1) nichtoxidierende Lewis-Säuren (LA), wie BF₃, B(C₆F₅)₃ und Al[OC(CF₃)₃]₃, und 2) Silylderivate starker Brønsted-Säuren (A-SiR₃), wie TfO-SiMe₃, Tf₂NSiMe₃, F₅TeOSiMe₃, Me₃Si⁺ B(C₆F₅)₄⁻, (Et₃Si⁺)₂B₁₂Cl₁₂²⁻ und Me₃Si⁺ CHB₁₁Cl₁₁⁻, untersucht. Anionen für kationische Oxidationsprodukte könnte man so auf zwei Wegen erzeugen: Durch Fluoridionenabstraktion bilden die Lewis-Säuren die Fluoro-Anionen LA-F⁻, während mit den A-SiR₃ das Fluorid im R₃SiF gebunden und das Anion A⁻ freigesetzt wird [Gleichung (1) und (2)].



Dabei war die mögliche Einführung schwach koordinierender Anionen^[12] in Oxidationsprodukte ein besonders wichtiger Aspekt dieser Arbeit. Als zu oxidierende Modellsubstrate haben wir weitere Dichalkogenide und Verbindungen aus dem großen Bereich der reversiblen Redoxsysteme^[13,14] mit bekanntem Oxidationspotential ausgewählt: Ferrocen, Thianthren, Tris(2,4-dibromphenyl)amin, Tetra-thiafulvalen (TTF)^[15] und den Eisen-Schwefel-Cluster

[*] Dr. H. Poleschner, Prof. Dr. K. Seppelt

Institut für Chemie und Biochemie
Anorganische und Analytische Chemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: hpol@chemie.fu-berlin.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt PO 1503/1) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit und Stefan Ellrodt für die Synthese von (Et₃Si⁺)₂B₁₂Cl₁₂²⁻.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201307161> zu finden.

Tabelle 1: Zu oxidierende Modellverbindungen, Oxidationspotentiale in V gegen NHE^[a]

Me_2S_2 , 1.65 ^[17]	Ph_2S_2 1.75 ^[18]	$[\text{FeCp}_2]$	$[(\text{FeCpS})_4]$
Me_2Se_2	Ph_2Se_2 1.59 ^[19]	0.7 ^[14]	$^0/+ -0.05,$
Me_2Te_2	Ph_2Te_2 0.99 ^[20]		$+/-^2 0.57^{[16a]}$
			
	TTF		
	$^0/+ 0.58,$ $+/-^2 0.95^{[21]}$	1.56 ^[14]	1.84 ^[14]

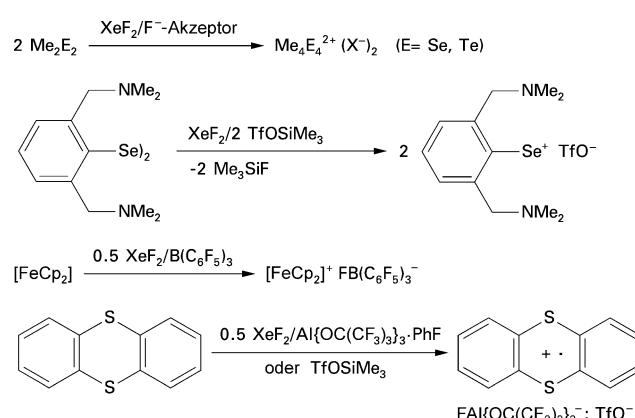
[a] Umrechnung: SCE nach NHE 0.2415 V, Ag/0.1 M AgNO₃ nach SCE 0.36 V, [FeCp₂]⁺/[FeCp₂] nach SCE 0.46 V; siehe Lit. [14].

$[(\text{FeCpS})_4]$ ^[16] (Tabelle 1). Damit sollten Aussagen zur Anwendungsbreite und Oxidationsstärke gewonnen werden.

Oxidationen von Me_2Se_2 bzw. Me_2Te_2 in CH_2Cl_2 mit $\text{Me}_2\text{E}_2/\text{XeF}_2/\text{Fluoridakzeptor}$ im Molverhältnis von 2:1:2 liefern die jeweiligen cyclischen $\text{Me}_4\text{Se}_4^{2-}$ - bzw. $\text{Me}_4\text{Te}_4^{2-}$ -Salze in oft sehr guten Ausbeuten: die gelborangefarbenen $\text{Me}_4\text{Se}_4^{2+} (\text{BF}_4^-)_2$, $\text{Me}_4\text{Se}_4^{2+} (\text{TfO}^-)_2$, $\text{Me}_4\text{Se}_4^{2+} (\text{Tf}_2\text{N}^-)_2$, $\text{Me}_4\text{Se}_4^{2+} \{\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}^-_2$, $\text{Me}_4\text{Se}_4^{2+} \{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}^-_2$ und die weinroten $\text{Me}_4\text{Te}_4^{2+} (\text{Tf}_2\text{N}^-)_2$ (Struktur: Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen), $\text{Me}_4\text{Te}_4^{2+} \{\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}^-_2$, $\text{Me}_4\text{Te}_4^{2+} \{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}^-_2$ als erste $\text{Me}_4\text{Te}_4^{2+}$ -Salze überhaupt^[3] (Schema 2). Ph_2Se_2 und Ph_2Te_2 geben nicht die cyclischen Dikationen. Demgegenüber führt die Oxidation des Diselenids $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2\text{Se}_2$ mit XeF_2 und zwei Äquivalenten TfOSiMe_3 in hoher Ausbeute zum einzigen bekannten stabilen Seleniumumsalz,^[22,7b] hier als Triflat (Schema 2; Struktur: Abbildung S2).

Die Oxidation von Ferrocen mit XeF_2 in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ liefert in quantitativer Ausbeute das tiefblaue Ferroceniumfluororoboratsalz $[\text{FeCp}_2]^+ \text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (Schema 2; Struktur: Abbildung S3).

Das um 0.86 V schwerer zu oxidierende Thianthren wird mit $\text{XeF}_2/\text{TfOSiMe}_3$ quantitativ in das tiefviolette Thianthreniumtriflat $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2^{2+}\text{TfO}^-$ und mit XeF_2 und der Lewis-Supersäure $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3\text{PhF}^{[23]}$ in das weinrote $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2^{2+}\text{FAl}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3^-$ überführt (Schema 2).



Schema 2. Oxidationen von Me_2Se_2 , Me_2Te_2 , $\{2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2\text{Se}_2$, Ferrocen und Thianthren.

Die Strukturanalyse des schwierig zu kristallisierenden Fluoroaluminatsalzes in Abbildung 2 zeigt die weitgehende Einebnung des Thianthreniumions (Faltungswinkel 14.4°) gegenüber dem um 128° gefalteten Neutralmolekül^[24] und die

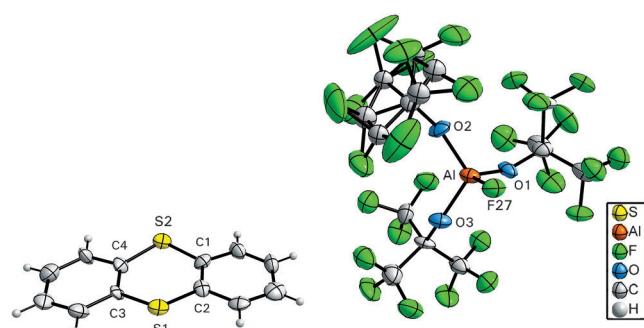


Abbildung 2. Molekülstruktur von $C_{12}H_8S_2^{+}\text{FAI}\{OC(CF_3)_3\}_3^{-}\cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$ ohne Lösungsmittelmolekül, mit Schwingungsellipsoiden einer 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsparameter [pm, °]: Al-F27 165.74(6), Al-O1 172.95(7), Al-O2 170.73(6), Al-O3 171.50(7), S1-C2 171.40(7), S1-C3 172.81(7), S2-C1 173.15(7), S2-C4 170.39(6); C2-S1-C3 106.517(36), C4-S2-C1 106.965(36); intermolekulare S..S-Abstände 298.34(13); Faltungswinkel an den S-Atomen 14.377(24).

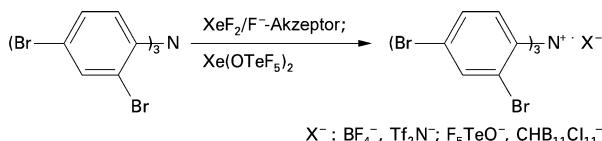
Struktur des unverbrückten Fluoroaluminations $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3^-$ mit einer fehlgeordneten $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ -Einheit. Der Al-F-Abstand von 165.74(6) pm und der gemittelte Al-O-Abstand von 171.7 pm stimmen mit neuesten Literaturdaten für das unverbrückte Fluoroalumination überein.^[25a] Im verbrückten Anion $\text{F}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3]_2^-$ ist der Al-F-Abstand mit 176.1 pm deutlich länger, während die Al-O-Bindungen mit 169 pm etwas kürzer sind.^[25]

Von den untersuchten Modellverbindungen am schwierigsten zu oxidieren war das Tris(2,4-dibromphenyl)amin. Mit XeF_2 und $\text{BF}_3\text{:OEt}_2$ bzw. $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$ gelingt dessen Oxidation zu den entsprechenden tiefgrün gefärbten Aminiumradikal-salzen. Bisher wurde $(2,4\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{N}$ mit den starken Oxidationsmitteln SbCl_5 , SbF_5 oder $\text{Br}_2/\text{Ag}^+ \text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Br}_6^-$ zu den jeweiligen Aminiumsalzen oxidiert,^[26] die selbst starke Oxidationsmittel darstellen. Demgegenüber eignet sich $\text{XeF}_2/\text{F}_5\text{TeOSiMe}_3$ nicht für die Oxidation dieses Amins. Wegen der ähnlichen Elektronegativität von Fluor und der OTeF_5 -Gruppe^[27] bringt die Entstehung von Me_3SiF wohl kaum Energiegewinn, XeF_2 wird daher nicht aktiviert. Setzt man aber $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ als Oxidationsmittel ein, erfolgt bereits bei -78°C sofortige Grünfärbung. Diese Radikalsalze fallen als Öle an, die nur zum Teil erstarrten.

Der Einsatz von $(Et_3Si^+)_2 B_{12}Cl_{12}^{2-[28a]}$ in Oxidationen von (2,4-Br₂C₆H₃)₃N, Thianthren, Me₂Te₂ und TTF mit XeF₂, die an den Farbänderungen erkennbar bereits bei -78°C sehr schnell ablaufen, liefert meist schwerlösliche und daher schlecht charakterisierbare Feststoffe. Damit scheint das schwach koordinierende Anion $B_{12}Cl_{12}^{2-[28]}$ für derartige Oxidationen weniger geeignet. Demgegenüber führt die Oxidation von (2,4-Br₂C₆H₃)₃N mit XeF₂ und Me₃Si⁺ CHB₁₁Cl₁₁⁻ zu dem kristallinen tiefgrünen Radikalsalz (2,4-Br₂C₆H₃)₃N⁺ CHB₁₁Cl₁₁⁻. Von dieser in CH₂Cl₂ löslichen

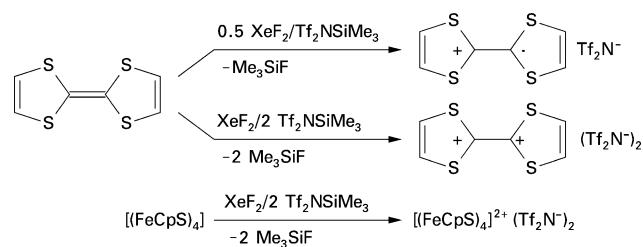
Verbindungen wurden aber keine Einkristalle erhalten (Schema 3).

Mit TTF^[13,15,21] und $[(\text{FeCpS})_4]^{[16]}$ zwei Substanzen, die mehrere reversible Redoxprozesse durchlaufen können,



Schema 3. Oxidationen von $(2,4\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{N}$.

wurden einstufige und mehrstufige Oxidationen versucht. TTF kann mit XeF_2 und $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$ gezielt sowohl zum braun gefärbten $\text{TTF}^{2+}\text{Tf}_2\text{N}^-$ (Struktur: Abbildung S4; Struktur: Abbildung 3). Die Struktur von $[(\text{FeCpS})_4]^{2+}(\text{Tf}_2\text{N}^-)_2$ ist durch den verzerrten Fe_4S_4 -Kubus gekennzeichnet (vgl. Lit. [16]). Die mehrstufigen Reaktionen wurden, um einer vorzeitigen Kristallisation von



Schema 4. Oxidationen von TTF und $[(\text{FeCpS})_4]$.

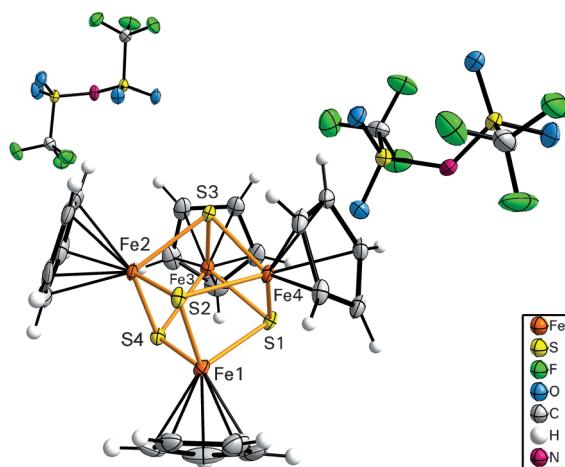
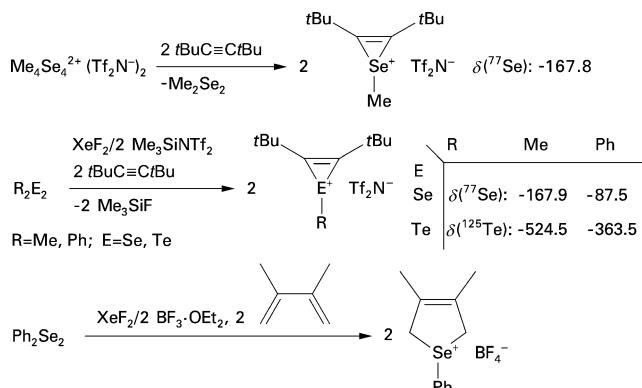


Abbildung 3. Molekülstruktur von $[(\text{FeCpS})_4]^{2+}(\text{Tf}_2\text{N}^-)_2\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ohne Lösungsmittelmoleküle, mit Schwingungsellipsoiden einer 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsparameter [pm, °]: Fe1-S1 220.91(11), Fe3-S1 228.77(11), Fe4-S1 218.73(11), Fe1-S2 218.15(11), Fe2-S2 222.74(11), Fe4-S2 208.52(10), Fe2-S3 220.39(11), Fe3-S3 219.58(11), Fe4-S3 227.46(12), Fe1-S4 223.43(12), Fe2-S4 218.30(11), Fe3-S4 211.17(12); Anion: C23-S5...S6-C22 -167.486(202), C24-S7...S8-C25 170.722(256).

Zwischenprodukten vorzubeugen, in Propionitril durchgeführt, die zuvor besprochenen Oxidationen erfolgten in CH_2Cl_2 .

Auf der Suche nach neuen MeSe^{+} -Überträgern haben wir $\text{Me}_4\text{Se}_4^{2+}(\text{Tf}_2\text{N}^-)_2$ mit $t\text{BuC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$ bei -40°C umgesetzt. Eine NMR-Analyse bei dieser Temperatur zeigt, dass das $\text{Me}_4\text{Se}_4^{2+}$ -Ion vollständig zum Methylselenireniumion und Me_2Se_2 reagiert, d.h. es werden zwei MeSe^{+} -Äquivalente übertragen. $\text{Me}_4\text{Te}_4^{2+}(\text{Tf}_2\text{N}^-)_2$ reagiert dagegen innerhalb von 2 h bei -40°C nicht mit diesem Acetylen. Eine Alternative dazu bietet die direkte Erzeugung von RSe^{+} - und RTe^{+} -Ionen. In NMR-Experimenten bei -40°C haben wir durch doppelte Oxidation von Ph_2Se_2 , Me_2Se_2 , Ph_2Te_2 bzw. Me_2Te_2 mit $\text{XeF}_2/2\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$ PhSe^{+} , MeSe^{+} , PhTe^{+} bzw. MeTe^{+} -Ionen in situ erzeugt und quantitativ an $t\text{BuC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$ addiert. So lassen sich Selenirenium- und Tellurirenium-Ionen,^[1] erstmals auch die MeTe -Verbindungen, bequem in einer Eintopfreaktion herstellen. Ph_2Se_2 und $\text{XeF}_2/2\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ reagieren in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien in einer 1,4-Addition quantitativ zum 1-Phenyl-3,4-dimethyl-2,5-dihydro-selenophenium-tetrafluoroborat (Schema 5). Zu ArTe^{+} -Ionen siehe auch Lit. [29,30].



Schema 5. Oxidative Erzeugung und Additionen der RE^{+} -Überträger.

Diese Ergebnisse lassen sich auf die schwerer zu oxidierenden Disulfide übertragen. Me_2S_2 reagiert mit XeF_2 und zwei Äquivalenten $\text{Me}_3\text{Si}^+\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ in Gegenwart von $t\text{BuC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$ zum Methylthiireniumcarboratsalz $[t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{SMe}]^+\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ (Schema 6; Struktur: Abbildung 4). Die Strukturparameter des $[t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{SMe}]^+\text{BF}_4^-$ -Ions entsprechen denen im $[t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{SMe}]^+\text{BF}_4^-$.^[31] Analog dazu führt die Reaktion von Ph_2S_2 mit XeF_2 , zwei Äquivalenten $\text{Me}_3\text{Si}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ und $t\text{BuC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$ zum Phenylthiireniumsalz $[t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{SPh}]^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ (Struktur: Abbildung S5), mit $\text{XeF}_2/\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$ entsteht $[t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{SPh}]^+\text{Tf}_2\text{N}^-$ (Schema 6). Für die direkte Erzeugung von Sulfeniumionen aus Disulfiden ist diese Methode, abgesehen von der Elektrooxidation,^[17,18,32] alternativlos. Während Diselenide und Ditelluride noch mit NO^+ -Salzen oxidierbar sind,^[29,1,3] entstehen aus Dialkyldisulfiden und NO^+ -Salzen lediglich Charge-Transfer-Komplexe, ohne dass ein Elektronentransfer stattfindet^[33] (Standardpotential von NO^+ in CH_2Cl_2 : 1.7 V gegen NHE).^[14] Ob die etwas stärkeren NO_2^+ -Salze R_2S_2 oxidieren können, ist nicht bekannt. Damit steht eine generell anwendbare Me-

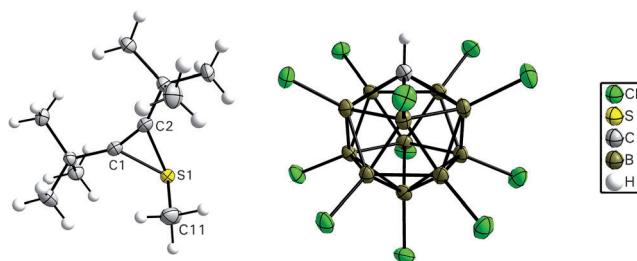
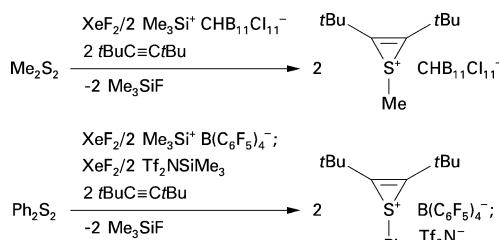


Abbildung 4. Molekülstruktur von $[t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{SMe}]^+ \text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}^- \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ohne Lösungsmittelmolekül, mit Schwingungsellipsoide einer 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsparameter [pm, °]: C1-C2 129.29(43), S1-C1 183.08(30), S1-C2 183.25(31), S1-Cl11 181.53(36); C1-S1-C2 41.32(13).



Schema 6. Oxidative Erzeugung von RS^+ -Ionen und die Synthese von Thiireniumsalzen.

thode für die direkte Erzeugung der Elektrophile RE^+ ($\text{E} = \text{S, Se, Te}$) aus Dialkyl- und Diaryldichalkogeniden R_2E_2 zur Verfügung und der oft beschrittene umständliche Weg über $\text{R}_2\text{E}_2/\text{Br}_2$ und einem Ag^+ -Salz kann vermieden werden.^[34]

Zur Abschätzung der maximalen Oxidationskraft der XeF_2/F^- -Akzeptor-Reagentien haben wir versucht, das Fullerene C_{60} zu oxidiern, dessen Oxidationspotential 1.96 V gegen NHE beträgt.^[35] Bei Zugabe des Silylcarboratsalzes $\text{Me}_3\text{Si}^+ \text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ zur -20°C kalten C_{60} -Lösung in *o*-Dichlorbenzol, der vorher das XeF_2 zugesetzt wurde, verschwindet sofort die violette Farbe und die Reaktionslösung färbt sich nach wenigen Minuten tiefrot/rotbraun. Der gleiche Farbwechsel wird unter denselben Bedingungen auch mit $\text{XeF}_2/\text{Me}_3\text{Si}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ beobachtet, was auf die Entstehung des C_{60}^{+*} -Radikalions hinweist.^[35] Die Oxidation von Hexabrombenzol gelingt jedoch nicht. Weder mit $\text{XeF}_2/\text{Me}_3\text{Si}^+ \text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ in CH_2Cl_2 oder SO_2ClF noch mit $\text{XeF}_2/\text{Me}_3\text{Si}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ in SO_2 lässt sich die grüne Farbe des $\text{C}_6\text{Br}_6^{+*}$ -Ions^[36] beobachten. Für die Oxidation derartiger Halogenbenzole^[36] reicht die Oxidationskraft also nicht mehr aus.

Somit könnten die vorgestellten neuen Reagentien mit einer Oxidationskraft von mindestens 2 V gegen NHE die bestehende Lücke zwischen den klassischen NO^+ -Salzen einerseits und den extremen Oxidationsmitteln wie den O_2^+ -Salzen schließen. (Vergleiche hierzu auch die Diskussion zur Oxidation von P_4 .^[37]) Die Oxidationskraft des Carboranylradikals $\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^+$ ist mit 1.9 V etwas kleiner.^[38]

Mit den neuen Oxidationsmitteln lassen sich verschiedene Anionen wie die kleinen BF_4^- und TfO^- , das mittlere Tf_2N^- und die großen, schwach koordinierenden Anionen

$\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{FAI}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3^-$, $\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ (und $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$) in kationische Oxidationsprodukte einführen. Die Oxidationskraft der Reagentien übersteigt nicht die Oxidationspotentiale der verwendeten Anionen.^[39] Mit zunehmender Anionengröße nimmt die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 zu, was aber andererseits die Einkristallzüchtung von Salzen mit den großen Anionen erschwert. Die Reaktionen lassen sich problemlos in Glasgeräten durchführen. Außer Xe und zum Teil R_3SiF treten keine störenden Nebenprodukte auf, daher können die Salze sehr einfach und in hoher Reinheit isoliert werden. Sollte das Fluorsilan doch stören oder wenn die Fluoridionenaffinität besonders hoch sein muss, kann mit $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$ gearbeitet werden. Weitere denkbare Fluoridakzeptoren für Oxidationen mit XeF_2 sind $\text{Me}_3\text{Si}^+ \text{CHB}_{11}\text{F}_{11}^-$,^[40] $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{Tf})_2\text{SiMe}_3$,^[41] und das bisher unbekannte $\text{Me}_3\text{Si}^+ \text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4^-$. Die Aktivierung von XeF_2 durch die Fluoridakzeptoren erfolgt wahrscheinlich nach $\text{XeF}_2 \rightarrow \text{XeF}^+$ und anschließend $\text{XeF} \rightarrow \text{Xe}^+$. Die so gebildeten Ionen XeF^+ und Xe^+ sind dann die eigentlichen Oxidationsmittel, die selbst bei -78°C das grüne $(2,4\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{N}^+$ -Ion erzeugen können. Die untersuchten Modellreaktionen deuten die potenziell große Anwendungsbreite der XeF_2 /Fluoridakzeptor-Oxidationsmittel nur an. Inwieweit sie z. B. das Gebiet der homopolyatomaren Kationen^[42] befördern können, speziell bei Oxidationen von Chalkogenen oder von P_4 ,^[37] müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Experimentelles

Oxidationen von Me_2Se_2 : Zu Me_2Se_2 (1.13 g, 6 mmol) wurde an einer Vakuumapparatur bei -196°C wasserfreies CH_2Cl_2 (20 mL) kondensiert, anschließend wurden unter Ar bei -78°C XeF_2 (508 mg, 3 mmol) und per Spritze $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ (852 mg, 6 mmol), TfOSiMe_3 (1.33 g, 6 mmol) oder $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$ (2.12 g, 6 mmol) zugesetzt. Anschließend wurde 10 min bei dieser Temperatur und 2 h bei -40°C gerührt. Dann wurde langsam Diethylether (30 mL) tropfenweise zugegeben, und die ausgefallenen Produkte wurden durch Filtration gesammelt, mit Diethylether (3×15 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeuten: $\text{Me}_4\text{Se}_4^{2+} (\text{BF}_4^-)_2$ 1.6 g (97%), $\text{Me}_4\text{Se}_4^{2+} (\text{TfO}^-)_2$ 1 g (49%), $\text{Me}_4\text{Se}_4^{2+} (\text{Tf}_2\text{N}^-)_2$ 2.17 g (77%).

Oxidationen von Thianthren: In der oben beschriebenen Weise wurde Thianthren (433 mg, 2 mmol) mit XeF_2 (169 mg, 1 mmol) und TfOSiMe_3 (446 mg, 2 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) oder mit einer Lösung von $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$ (2 mL, 1 M in PhF) in 10 mL PhF als Lösungsmittel oxidiert. Das Triflat wird mit Diethylether (30 mL), das Aluminat mit Hexan (30 mL) kristallisiert. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2^+ \text{TfO}^-$: Ausbeute 0.71 g (97%), Schmp. 117–120°C, ESI-MS: $[\text{216.0073}]^+$, $[\text{148.9563}]^-$; $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2^+ \text{FAI}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3^-$: Ausbeute 0.8 g (41%), ESI-MS: $[\text{216.0057}]^+$, $[\text{750.9341}]^-$.

Doppelte Oxidation von TTF und $[(\text{FeCpS})_4]$: In der oben beschriebenen Weise wurden TTF (204 mg, 1 mmol) oder $[(\text{FeCpS})_4]$ (612 mg, 1 mmol) mit XeF_2 (169 mg, 1 mmol) und $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$ (705 mg, 2 mmol) in EtCN (10 mL) oxidiert und die Salze durch Zugabe von 80 mL Diethylether kristallisiert. $\text{TTF}^{2+} (\text{Tf}_2\text{N}^-)_2$: Ausbeute 0.63 g (82%), ESI-MS: $[\text{203.9196}]^+$, $[\text{279.9181}]^-$; $[(\text{FeCpS})_4]^{2+} (\text{Tf}_2\text{N}^-)_2$: Ausbeute 1.02 g (87%), Schmp. 139–140°C, ESI-MS: $[\text{611.7877}]^+$, $[\text{279.9176}]^-$.

Synthese des Thiireniumsalzes $[t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{SMe}]^+ \text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$: Zu Me_2S_2 (24 mg, 0.25 mmol) und $t\text{BuC}\equiv\text{CtBu}$ (69 mg, 0.5 mmol) wurde bei -196°C CH_2Cl_2 (5 mL) kondensiert. Bei -78°C wurden XeF_2 (51 mg, 0.3 mmol) und $\text{Me}_3\text{Si}^+ \text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ (298 mg, 0.5 mmol) zugegeben, dann wurde 15 min bei -78°C und 2 h bei -40°C gerührt. Zur

Kristallisation wurde mit Hexan (30 mL) versetzt. $[t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{SMe}]^+$ $\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$: Ausbeute 0.34 g (96%), ESI-MS: [185.1363]⁺, [521.7685]⁻.

Weitere experimentelle Details und Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen sind in den Hintergrundinformationen dargestellt.

Eingegangen am 14. August 2013
Online veröffentlicht am 11. Oktober 2013

Stichwörter: Anionen · Einelektronenoxidationsmittel · Fluor · Röntgenbeugung · Xenon

- [1] H. Poleschner, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6561–6564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6461–6464.
- [2] R. Laitinen, R. Steudel, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1095–1100.
- [3] a) B. Mueller, H. Poleschner, K. Seppelt, *Dalton Trans.* **2008**, 4424–4427; b) J. Passmore, E. K. Richardson, P. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1006–1011.
- [4] a) R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch, K. M. Rödder, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 599; b) R. Betz, G. J. Schrobilgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1385–1388; K. O. Christe, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4588–4590.
- [5] B. Zajc in *Advances in Organic Synthesis: Modern Organofluorine Chemistry—Synthetic Aspects*, Band 2 (Hrsg.: Atta-ur-Rahman, K. K. Laali), Bentham Science, Oak Park, **2007**, S. 61–157.
- [6] M. Tramšek, B. Žemva, *Acta Chim. Slov.* **2006**, *53*, 105–116.
- [7] a) H. Poleschner, S. Ellrodt, M. Malischewski, J. Nakatsuji, C. Rohner, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 433–437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 419–422; b) H. Poleschner, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6565–6574; c) K. Uneyama, M. Kanai, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3583–3586; d) T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4712–4722; e) K. Sugamata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 2301–2303.
- [8] a) N. Maggiarosa, D. Naumann, W. Tyrra, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4759–4762; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4588–4591; b) V. V. Bardin, H.-J. Frohn, *J. Fluorine Chem.* **2012**, *138*, 28–33.
- [9] a) N. Furukawa, S. Sato, *Heteroat. Chem.* **2002**, *13*, 406–413; b) S. Sato, H. Ameta, E. Horn, O. Takahashi, N. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12374–12375.
- [10] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4206–4214.
- [11] M. Beretta, *Antoine Lavoisier. Die Revolution in der Chemie, Spektrum der Wissenschaft/Scientific American, Sonderheft Biographie 3/1999*, Spektrum, Heidelberg, **1999**.
- [12] a) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942; b) K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1074–1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1025–1027; c) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133–139; d) S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503–510; e) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [13] K. Deuchert, S. Hüning, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 927–938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 875–886.
- [14] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [15] G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1996**, *18*, 1–294.
- [16] a) H. Ogino, A. Sato, M. Shimoji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2314–2317; b) Trinh-Toan, B. K. Teo, J. A. Ferguson, T. J. Meyer, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 408–416.
- [17] R. S. Glass, V. V. Jouikov, N. V. Bojkova, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4440–4443.
- [18] S. Töteberg-Kaulen, E. Steckhan, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4389–4397.
- [19] A. Kunai, J. Harada, J. Izumi, H. Tachihara, K. Sasaki, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 1361–1366.
- [20] R. D. Pergola, A. Ceriotti, A. Cinquantini, F. F. de Biani, L. Garlaschelli, M. Manassero, R. Piacentini, M. Sansoni, P. Zanotto, *Organometallics* **1998**, *17*, 802–806.
- [21] S. Hüning, G. Kießlich, H. Quast, D. Scheutzo, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 310–323.
- [22] H. Fujihara, H. Mima, N. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10153–10154.
- [23] a) L. O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quiñones, V. Brecht, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7772–7776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7659–7663; b) A. Kraft, N. Trapp, D. Himmel, H. Böhrer, P. Schlüter, H. Scherer, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9371–9380.
- [24] a) H. Bock, A. Rauschenbach, C. Nather, M. Kleine, Z. Havlas, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2043–2049; b) J. Beck, T. Bredow, R. T. Tjahjanto, *Z. Naturforsch. Sect. B* **2009**, *64*, 145–152.
- [25] a) T. S. Cameron, A. Decken, I. Krossing, J. Passmore, J. M. Rautiainen, X. Wang, X. Zeng, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3113–3126; b) I. Krossing, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 500–512.
- [26] a) W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 577–585; b) R. D. Bolksar, R. S. Mathur, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13093–13094; c) Y. Murata, F. Cheng, T. Kitagawa, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8874–8875.
- [27] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 890–901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 877–888.
- [28] a) M. Kessler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5223–5230; b) C. Bolli, J. Derendorf, M. Keßler, C. Knapp, H. Scherer, C. Schulz, J. Warneke, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3616–3619; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3536–3538.
- [29] C. Köllemann, F. Sladky, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, C1–C3.
- [30] a) K. Sugamata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 775–778; b) J. Beckmann, J. Bolsinger, A. Duthie, P. Finke, E. Lork, C. Lüdtke, O. Mallow, S. Mebs, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12395–12406.
- [31] R. Destro, V. Lucchini, G. Modena, L. Pasquato, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3367–3370.
- [32] a) S. Boryczka, D. Elothmani, Q. T. Do, J. Simonet, G. L. Guillant, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 4027–4032; b) G. Bontempelli, F. Magno, G.-A. Mazzochini, *Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* **1973**, *42*, 57–67.
- [33] B. Mueller, T. T. Takaluoma, R. S. Laitinen, K. Seppelt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4970–4977.
- [34] C. Santi, S. Santoro, *Organoselenium Chemistry, Synthesis and Reactions* (Hrsg.: T. Wirth), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 1–51.
- [35] C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolksar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, *289*, 101–104.
- [36] a) M. J. Molski, M. A. Khanfar, H. Shorafa, K. Seppelt, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 3131–3136; b) M. J. Molski, D. Mollenhauer, S. Gohr, B. Paulus, M. A. Khanfar, H. Shorafa, S. H. Strauss, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6644–6654; c) H. Shorafa, D. Mollenhauer, B. Paulus, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5959–5961; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5845–5847.
- [37] a) T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer, D. A. Plattner, A. Steffani, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6635–6637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6529–6531; b) C. Bolli, T. Köchner, C. Knapp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 559–564; c) T. Köchner, S. Riedel, A. J. Lehner, H. Scherer, I. Raabe, T. A. Engesser, F. W. Scholz, U. Gellrich, P. Eiden, R. A. Paz-Schmidt, D. A. Plattner, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8316–8320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8139–8143.
- [38] B. T. King, B. C. Noll, A. J. McKinley, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10902–10903.

- [39] a) W. E. Geiger, F. Barriere, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1030–1039; b) R. T. Boeré, C. Bolli, M. Finze, A. Himmelspach, C. Knapp, T. L. Roemmele, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1784–1795.
- [40] T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6462–6465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346–6349.
- [41] A. Hasegawa, K. Ishihara, H. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5909–5911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5731–5733.
- [42] T. A. Engesser, I. Krossing, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 946–955.