

2,6-Difluorphenylxenon(II)bis(floursulfonyl)amid, -bis(trifluormethylsulfonyl)amid, -tris(floursulfonyl)methanid und -bis(trifluormethylsulfonyl)methanid—neue C–Xe–N- und C–Xe–C-Verbindungen?

Yurii L. Yagupolskii^{a,1}, Wieland Tyrra^b, Robert Gnann^b,
Nicola Maggiarosa^b, Dieter Naumann^{b,*}

^aInstitute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of Ukraine, Murmanskaya Str. 5, UA-02094 Kiev, Ukraine

^bInstitut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, Greinstr. 6, D-50939 Köln, Germany

Received 14 May 2001; accepted 19 June 2001

Abstract

[Xe(2,6-F₂C₆H₃)]N(SO₂R_f)₂ (R_f = F (**1**); CF₃ (**2**)) and [Xe(2,6-F₂C₆H₃)]CH_n(SO₂R_f)_{3–n} (R_f = F, n = 0 (**3**); CF₃, n = 1 (**4**)) are formed on mixing aqueous solutions of [Xe(2,6-F₂C₆H₃)]BF₄ and the NH and CH acids, respectively. **1–3** are obtained as colorless solids whereas **4** is unstable and is characterized only by ¹⁹F NMR spectroscopy. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Zusammenfassung

[Xe(2,6-F₂C₆H₃)]N(SO₂R_f)₂ (R_f = F (**1**); CF₃ (**2**)) und [Xe(2,6-F₂C₆H₃)]CH_n(SO₂R_f)_{3–n} (R_f = F, n = 0 (**3**); CF₃, n = 1 (**4**)) werden bei den Umsetzungen von [Xe(2,6-F₂C₆H₃)]BF₄ mit den freien NH-Säuren bzw. CH-Säuren in Wasser gebildet. **1–3** werden als farblose Feststoffe erhalten, während sich **4** als instabil erweist und nur anhand seines ¹⁹F NMR-Spektrums identifiziert werden kann. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Fluorophenylxenon; Sulfonylamides; Sulfonylmethanides; ¹⁹F NMR spectroscopy; ¹²⁹Xe NMR spectroscopy

1. Einleitung

Derivate mit Xe–N-Bindungen (außer koordinativen Bindungen) konnten bisher nur als Produkte der NH-Supersäure HN(SO₂F)₂ oder deren Derivate mit XeF₂ gewonnen werden [1]. Die anfänglichen Zweifel, dass der Ligand N(SO₂F)₂ über das Stickstoffatom an Xenon koordiniert, konnten durch eine Röntgenstrukturanalyse ausgeräumt werden [2], welche eindeutig die Xe–N-Bindung belegt. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet führten zur Synthese von Xe[N(SO₂F)₂]₂ [3], dessen zwei Xe–N-Bindungen durch Multikern NMR-Untersuchungen mit ¹⁵N-angereicherten N(SO₂F)₂-Gruppen nachgewiesen wurden [4].

Untersuchungen zum Verhalten von FXeN(SO₂F)₂ gegenüber den Lewis-Säuren AsF₅ und SbF₅ [5,6] zeigten, dass hierbei ionische Derivate mit den Kationen [XeN(SO₂F)₂]⁺ und {[XeN(SO₂F)₂]₂(μ – F)]⁺ gebildet werden, wobei das erste auch als [Sb₃F₁₆]-Salz kristallografisch charakterisiert wurde [6].

Versuche zur Synthese von Verbindungen mit den konjugierten Basen der entsprechenden CH-Supersäuren blieben bisher erfolglos [7,8].

Da die Chemie der Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen mit zwei Xe–C-Bindungen bisher auf zwei aktuelle Beispiele beschränkt ist [9,10] und es nur eine Verbindung mit je einer Xe–C- und Xe–N-Bindung [11] gibt, war es von Interesse, Arylxenon(II)-Derivate mit den Liganden N(SO₂R_f)₂ (R_f = F, CF₃) und CH_n(SO₂R_f)_{3–n} (R_f = F (n = 0), CF₃ (n = 1)) zu synthetisieren.

Auf Grund der vergleichsweise hohen Stabilität von [Xe(2,6-F₂C₆H₃)]-Salzen [12–14] wählten wir [Xe(2,6-F₂C₆H₃)]BF₄ [12] als Ausgangsverbindung aus.

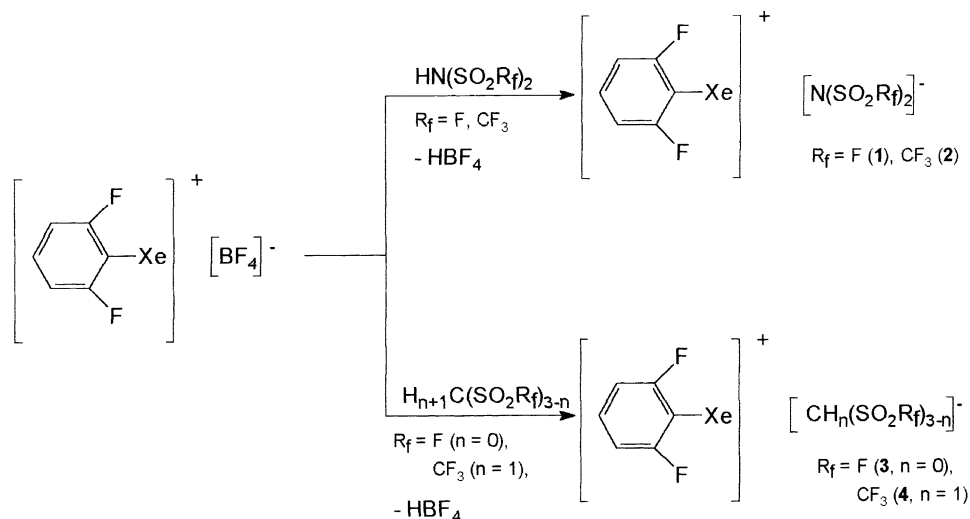
* Korrespondenzautor. Telefon: +49-221-470-2292;

fax +49-221-470-5196.

E-mail addresses: yurii@fluor-ukr.kiev.ua (Y.L. Yagupolskii),

d.naumann@uni-koeln.de (D. Naumann).

¹ Co-Korrespondenzautor.



Schema 1. Ligandenaustauschreaktionen an $[\text{Xe}(\text{2,6-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)]^+[\text{BF}_4]^-$.

2. Ergebnisse und Diskussion

Wir fanden, daß 2,6-Difluorphenylxenontetrafluorborat, $[\text{Xe}(\text{2,6-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)]^+[\text{BF}_4]^-$ auf einfachem Wege in die oben genannten Amide **1** und **2** und Methanide **3** und **4** überführt werden kann. Die Austauschreaktionen verlaufen bei $+4^\circ\text{C}$ mit wässrigen Lösungen der NH- bzw. CH-Säuren (Schema 1).

Die Verbindungen **1–3** sind wasserunlöslich und fallen nach dem Mischen der Reagenzien innerhalb weniger Minuten aus. Nach Waschen der festen Rückstände mit Wasser enthalten diese nach NMR-Messungen keine Ausgangsverbindung mehr. **1–3** sind farblose Feststoffe, die über Monate ohne merkliche Zersetzung bei Raumtemperatur gelagert werden können. Die Zersetzungspunkte (Tabelle 1) unterscheiden sich nur geringfügig von denen

des entsprechenden Tetrafluoroborates (130°C) [12], Trifluormethansulfonates (132°C) [13] und Hexafluoroarsenates (150°C) [14].

Die ^{19}F und ^{129}Xe NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Im Gegensatz zu **1–3** ist **4** äußerst instabil und konnte bislang nicht in reiner Form als Feststoff isoliert werden.

Die in Wasser unlöslichen Derivate **1–3** sind in Acetonitril leicht löslich. Überraschend ist die teilweise gute Löslichkeit dieser Verbindungen in Dichlormethan verglichen mit dem wenig löslichen entsprechenden Tetrafluoroborat oder Trifluormethansulfonat. In CH_2Cl_2 konnten NMR-Spektren aller Verbindungen aufgenommen werden. Besonders gut löslich in CH_2Cl_2 ist **4**, was auf einen hohen kovalenten Anteil einer zweiten Xe-Element-Bindung schließen lässt [9,10].

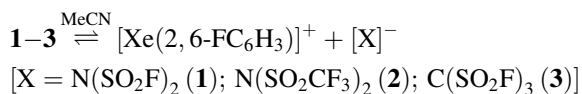
Tabelle 1

Zusammenstellung der NMR-Daten und Zersetzungspunkte (DTA) der Verbindungen $[\text{Xe}(\text{2,6-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)]^+\text{X}^-$

X=	Solvens	$\delta(^{19}\text{F})$	$\delta(^{129}\text{Xe})$	$^3J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F})$ (Hz)	Fp. ($^\circ\text{C}$)
$\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (1)	CH_3CN	+52.7 (SO_2F) −99.2 (F-2.6)	−2123.9	54.8	155 (Zers.)
	CD_2Cl_2	+52.5 (SO_2F) −99.2 (F-2.6)		58.5	
$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (2)	CH_3CN	−79.3 (SO_2CF_3) −99.1 (F-2.6)	−2138.2	54.3	120 (Zers.)
	CH_2Cl_2	−79.4 (SO_2CF_3) −99.2 (F-2.6)		55.4	
$\text{C}(\text{SO}_2\text{F})_3$ (3)	CH_3CN	+72.0 (SO_2F) −99.0 (F-2.6)	−2116.9	54.4	113 (Zers.)
	CH_2Cl_2		−2194.9	54.9	
$\text{CH}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (4)	CH_3CN	−81.7 (SO_2CF_3) −100.3 (F-2.6)		53.8	
	CH_2Cl_2	−76.4 (SO_2CF_3) −99.9 (F-2.6)		54.8	

Die Instabilität von **4** erlaubte es bisher nicht, trotz seiner guten Löslichkeit ^{129}Xe NMR-Spektren aufzunehmen.

Die in MeCN-Lösung erhaltenen NMR-Daten und der Vergleich mit den Daten des entsprechenden Tetrafluoroborates, Hexafluoroarsenates und Trifluormethansulfonates [15] lassen schließen, dass **1–3** in diesen Lösungen in einem Dissoziationsgleichgewicht vorliegen.



Die Dissoziation kann auf die schwach koordinierenden, großen Anionen der CH- und NH-Supersäuren zurückgeführt werden, die eine geringe Gesamtladung aufweisen und diese zu einem großen Teil delokalisieren [16].

Die Signale in den ^{19}F und ^{129}Xe NMR-Spektren wurden bei nahezu den gleichen chemischen Verschiebungen mit den gleichen Kopplungskonstanten detektiert, wie sie für die bereits strukturell charakterisierten Derivate [Xe(2,6-F₂C₆H₃)] [BF₄] [17] und [Xe(2,6-F₂C₆H₃)] [OSO₂CF₃] [15] gefunden wurden.

Die EI-Massenspektren (20eV) zeigten nur Hinweise für Polyphenyle [12–14]. Der Kationen-Peak, wie er in den FAB-Spektren von [Xe(2,6-F₂C₆H₃)] [OSO₂CF₃] [13] detektiert wurde, wurde nicht beobachtet.

Die Strukturen der erhaltenen Arylxenon-Verbindungen werden z.Z. untersucht, um weitere Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse in den Festkörpern zu erhalten.

Jedoch legen bereits die NMR-spektroskopischen Daten den Schluss nahe, dass **1–3** salzartig aufgebaut sind, ohne signifikante Kontakte zu den N- bzw. C-Atomen der jeweiligen Anionen aufzuweisen.

Somit bleiben die in [9–11] beschriebenen Verbindungen die bisher einzigen, bei denen zwei kovalente Xe–C-Bindungen [9,10] oder eine Xe–C- und eine Xe–N-Bindung [11] nachgewiesen wurden.

3. Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in offenen Bechergläsern durchgeführt. Die NH- und CH-Säuren sowie [Xe(2,6-F₂C₆H₃)] [BF₄] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert: HN(SO₂F)₂ [18], HC(SO₂F)₃ [19], H₂C(SO₂CF₃)₂ [20], [Xe(2,6-F₂C₆H₃)] [BF₄] [12].

HN(SO₂CF₃)₂ wurde nach einer verbesserten Vorschrift in Anlehnung an [21] dargestellt. CF₃SO₂NH₂ wird durch Umsetzung mit HN(SiMe₃)₂ in CF₃SO₂N(H)(SiMe₃) überführt, welches mit NaOMe zu dem Intermediat CF₃SO₂N(SiMe₃)Na weiterreagiert. Dieses wird dann durch Reaktion mit CF₃SO₂F und anschließende wässrige Aufarbeitung in HN(SO₂CF₃)₂ überführt.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten mit dem Bruker Spektrometer AMX 300, zum Teil mit Außenlocktechnik (Aceton-d₆; ^{19}F NMR). Als externe Stan-

dards dienten CCl₃F (^{19}F ; 282.4 MHz) und XeF₂ (1 M in CD₃CN) (^{129}Xe ; 83.0 MHz). Ein negatives Vorzeichen zeigt eine chemische Verschiebung zu hohem Feld relativ zum jeweiligen Standard an.

Die Massenspektren wurden aufgenommen mit einem in der Auswertungseinheit modifizierten CH5-Spektrometer der Firma Varian MAT.

3.1. Darstellung von [Xe(2,6-F₂C₆H₃)] [N(SO₂R_f)₂] (R_f = F (**1**); CF₃ (**2**)) und [Xe(2,6-F₂C₆H₃)] [C(SO₂F)₃] (**3**)

1.0 g (3.02 mmol) [Xe(2,6-F₂C₆H₃)] [BF₄] wird bei +4 °C in 15 ml Wasser gelöst. Unter Rühren wird eine wässrige auf +4 °C vorgekühlte Lösung der NH-bzw. CH-Säure (3.5 mmol in 20 ml Wasser) zugegeben, wobei sofort eine Trübung zu beobachten ist. Nach ca. 30 Minuten bildet sich ein Bodenkörper, der abfiltriert wird. Dieser wird mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten an **1–3** sind nahezu quantitativ.

Die NMR-spektroskopischen Daten und die Zersetzungspunkte sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die EI-Massenspektren zeigen als Basispeak Xe⁺, neben dem Fragment C₆H₂F₂⁺ (*m/e* = 112), sowie Ionen, die auf Bi- und Terphenyle hindeuten (*m/e* = 224, 244, 356, 468).

4. Danksagung

Wir danken der DFG (436 UKR 113) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeiten.

References

- [1] R.D. LeBlond, D.D. DesMarteau, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1974) 555–556.
- [2] J.F. Sawyer, G.J. Schrobilgen, S.J. Sutherland, Inorg. Chem. 21 (1982) 4064–4072.
- [3] D.D. DesMarteau, R.D. LeBlond, S.F. Hossain, D. Nothe, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 7734–7739.
- [4] G.A. Schumacher, G.J. Schrobilgen, Inorg. Chem. 22 (1983) 2178–2183.
- [5] D.D. DesMarteau, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 6270–6271.
- [6] R. Faggiani, D.K. Kennepohl, C.J.L. Lock, G.J. Schrobilgen, Inorg. Chem. 25 (1986) 563–571.
- [7] G. Klöter, H. Pritzkow, K. Seppelt, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19 (1980) 942–943.
- [8] L. Turowsky, K. Seppelt, Inorg. Chem. 27 (1988) 2135–2137.
- [9] N. Maggiorosa, D. Naumann, W. Tyrra, Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000) 4588–4591.
- [10] H.-J. Frohn, M. Theißen, Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000) 4591–4593.
- [11] H.J. Frohn, S. Jakobs, G. Henkel, Angew. Chem. Int. Ed. 28 (1989) 1506–1507.
- [12] D. Naumann, H. Butler, R. Gnann, W. Tyrra, Inorg. Chem. 32 (1993) 861–863.
- [13] D. Naumann, R. Gnann, V. Padelidakis, W. Tyrra, J. Fluorine Chem. 72 (1995) 79–82.

- [14] R. Gnann, Dissertation, Köln, 1994.
- [15] D. Naumann, W. Tyrra, R. Gnann, D. Pfolk, T. Gilles, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623 (1997) 1821–1834.
- [16] S.H. Strauss, *Chem. Rev.* 93 (1993) 927–942.
- [17] T. Gilles, R. Gnann, D. Naumann, K.-F. Tebbe, *Acta Cryst. C* 50 (1994) 411–413.
- [18] F.E. Ali, *Eur. Pat. Appl. EP 38177* (1981); *Chem. Abstr.* 96 (1982) 68845s.
- [19] Yu.L. Yagupolskii, T.I. Savina, N.V. Pavlenko, A.A. Pankov, S.V. Pasenok, *Zh. Obshch. Khim.* 61 (1991) 1512–1518.
- [20] R.J. Koshar, R.A. Mitsch, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3358–3363.
- [21] D.D. DesMarteau, M. Witz, *J. Fluorine Chem.* 52 (1991) 7–12.