

spricht die Möglichkeit, die Vorstufe (21) durch Cycloaddition abzufangen. Als wir Trimethylphosphit und Phenylisocyanat in Benzol langsam mit Azodicarbonsäure-dimethyl-ester versetzten, ließen sich 84% (17) fassen; die Reaktion passiert wohl eine (16) analoge Zwischenstufe mit OCH_3 statt C_6H_5 am Phosphor.

Eingegangen am 23. Mai 1969 [Z 1]

[*] Prof. Dr. R. Huisgen und Dr. E. Brunn
Institut für Organische Chemie der Universität
8. München 2. Karlstraße 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- schafft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

 - [1] V. A. Ginsburg, M. N. Vasileva, S. S. Dubov u. A. Y. Yakubovich, J. gen. Chem. USSR (engl. Übers. von Z. obšč. Chim.) 30, 2834 (1960).
 - [2] R. C. Cookson u. J. M. Locke, J. chem. Soc. (London) 1963, 6062.
 - [3] O. Mitsunobu, M. Yamada u. T. Mukaiyama, Bull. chem. Soc. Japan 40, 935 (1967).
 - [4] D. C. Morrison, J. org. Chemistry 23, 1072 (1958).
 - [5] Übersicht: R. Huisgen, Österr. Chemiker-Ztg. 55, 237 (1954).
 - [6] H. J. Bestmann, G. Joachim, I. Lengyel, J. F. M. Oth, R. Merényi u. H. Weitkamp, Tetrahedron Letters 1966, 3355.
 - [7] E. Grigat u. R. Pütter, Chem. Ber. 97, 3012 (1964).

Kristallstruktur von Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)chrom(0)

Von G. Huttner, S. Schelle und O. S. Mills [*]

Wir bestimmten die Kristallstruktur des vor kurzem von Ösele^[1] dargestellten Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)chrom(0), um zur Klärung der ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse in diesem außerordentlich stabilen Komplex beizutragen.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe P1 (C₁, Nr. 2) mit $a = 13.31$, $b = 9.25$, $c = 9.93 \text{ \AA}$; $\alpha = 91.3^\circ$, $\beta = 104.2^\circ$, $\gamma = 129.2^\circ$; $d_{\text{ber}} = 1.423$, $d_{\text{gem}} = 1.427 \text{ gcm}^{-3}$; $Z = 2$. 1976 Reflexintensitäten wurden mit einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer (Fa. Stoé; MoK_α; $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) gemessen. Die Struktur konnte mit konventionellen Patterson- und Fourier-Methoden bestimmt werden^[5]. Nach zum Teil anisotroper Verfeinerung beträgt der Übereinstimmungsfaktor gegenwärtig R = 0.086.

Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)chrom(0) ist der erste einkernige Carbenkomplex, in dem der Carbenligand nicht durch ein Heteroatom stabilisiert wird. Das Chrom-atom ist oktaedrisch koordiniert (Abb. 1). Fünf Oktaeder-ecken werden von CO-Gruppen besetzt ($\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ 1.88 bis 1.92 Å, C–O 1.10–1.15 Å), die sechste vom 2,3-Diphenyl-cyclopropenyliden-Rest. Der Abstand vom Chrom zum Carbenkohlenstoff ist mit 2.05 ± 0.01 Å wesentlich kürzer als für eine $\text{Cr}^0-\text{C}(\text{sp}^2)$ -Einfachbindung zu erwarten wäre (2.21 Å)^[2] und weist auf einen erheblichen Doppelbindungs-anteil in dieser Bindung hin.

Die Abstände C²–C²¹ und C³–C³¹ (Abb. 1) sind etwas kürzer als ein C(sp²)–C(sp²)-Einfachbindungsabstand (1.48 Å)^[3]. Einer der Phenylringe liegt in der Ebene des dreigliedrigen

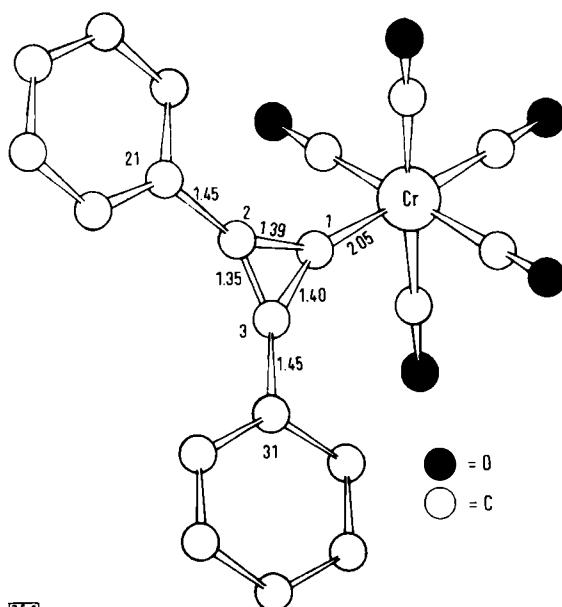


Abb. 1. Kristallstruktur von Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenylidene)chrom(0).

Rings, der andere ist – vermutlich wegen der Abstoßung der Phenyl-*ortho*-Wasserstoffatome – um 7.5° aus dieser Ebene herausgedreht.

Der Mittelwert der C-C-Abstände im Dreiring unterscheidet sich nicht wesentlich von dem im aromatischen Triphenylcyclopropenium-Kation (1.37 \AA)^[4]. Während jedoch alle Abstände im aromatischen dreigliedrigen Ring innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind, findet man im Komplex etwas unterschiedliche Bindungslängen für C^1-C^2 , C^1-C^3 einerseits und C^2-C^3 andererseits. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich signifikant und deutet auf eine geringfügige Verzerrung des Rings zu einem Cyclopropensystem hin. Diese Beobachtung ist mit der Annahme eines Doppelbindungsanteils in der Bindung C^1-C^1 in Einklang.

Eingegangen am 15. April 1969 [Z 5]

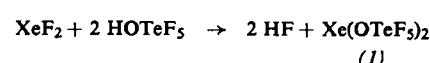
[*] Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. S. Schelle
 Anorganisch-Chemisches Laboratorium
 der Technischen Hochschule
 8 München 2, Arcisstraße 21
 Prof. Dr. O. S. Mills
 Department of Chemistry
 The University
 Manchester 13 (England)

- [1] K. Öfele, Angew. Chem. 80, 1032 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 950 (1968).
 [2] J. A. Connor u. O. S. Mills, J. chem. Soc. (London) A 1969, 334.
 [3] M. J. S. Dewar u. H. N. Schmeising, Tetrahedron 11, 96 (1960).
 [4] M. Sundaralingam u. L. H. Jensen, J. Amer. chem. Soc. 88, 198 (1966).
 [5] Wir danken dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für Rechenzeit.

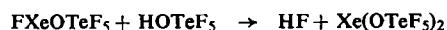
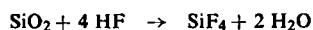
Xe(OTeF₅)₂, Xenon-bis(pentafluoro-orthotellurat)

Von E. Sladký [*]

Xenondifluorid reagiert mit der äquimolekularen Menge Pentafluoro-orthotellursäure^[1] unter HF-Abspaltung quantitativ zu Fluoroxenon-pentafluoro-orthotellurat, FXeOTeF_5 ^[2]. Mit einem etwa fünfzehnmaligen Überschuß an HOTeF_5 wird auch das zweite Fluoratom durch eine F_2TeO -Gruppe ersetzt.

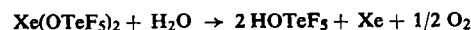


$\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ bildet sich in geringer Menge auch bei der Destillation von FXeOTeF_5 in einer Glasapparatur bei Anwesenheit von Spuren HF.



Xenon-bis(pentafluoro-orthotellurat) (*I*) ist eine farblose, leicht kristallisierende, bei Raumtemperatur feste Verbindung: F_p 35–37 °C. IR (Lösung in CCl_4 ; Bereich 4000 bis 400 cm^{-1}): 780 s, 705 sst, 628 st, 475 m. Die der Xe–F-Valenzschwingung zugeordnete Bande bei 520 cm^{-1} im Spektrum von FXeOTeF_5 fehlt erwartungsgemäß. ^{19}F -NMR (Lösung in CCl_4 ; CF_3COOH als externer Standard): AB₄-Typ; $\Delta A = -39.7$, $\Delta B = -34.7$ ppm, $J_{AB} = 192.9$ Hz.

Die wahrscheinlich nur kinetische Stabilität von (*I*) ist vergleichbar mit der von XeF_2 . Die Verbindung (*I*) reagiert nur sehr langsam mit Wasser, in dem sie wenig löslich ist; in stark alkalischem Medium ist die Zersetzung unter stürmischer Xenon- und Sauerstoff-Entwicklung in wenigen Sekunden beendet:



(*I*) löst sich gut in CH_3CN und CCl_4 ; Lösungen in CCl_4 sind auch über längere Zeit beständig. Explosionsartige oder sehr heftige Reaktionen treten mit Äthanol, Aceton und Benzol ein. In vorfluorierten Monel-Gefäßen ist (*I*) bis ca. 120 °C stabil. Bei höherer Temperatur entstand nicht das erwartete, noch unbekannte Bis(pentafluorotellur)peroxid, $\text{TeF}_5\text{OOTeF}_5$, sondern neben Xe, O₂ und TeF₆ das Bis(pentafluorotellur)oxid, $\text{TeF}_5\text{OTeF}_5$ [3].

Arbeitsvorschrift:

Alle Reaktionen wurden in leicht wägbaren Reaktionsgefäßchen (Kel-F) gravimetrisch und tensimetrisch verfolgt. XeF_2 wurde durch Bestrahlen von Xe/F_2 -Gemischen mit Sonnenlicht dargestellt [4]. Bei der Umsetzung von 2.12 g XeF_2 mit 14 g HOTeF_5 konnten 7.40 g $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ isoliert werden; Ausbeute: 97%.

XeF_4 , durch Behandeln mit AsF_5 in BrF_5 gereinigt [5], reagiert unter ähnlichen Versuchsbedingungen nicht mit HOTeF_5 .

Eingegangen am 30. April 1969 [Z 15]

[*] Dr. F. Sladky

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität
A-6020 Innsbruck, Innrain 52a (Österreich)

- [1] A. Engelbrecht u. F. Sladky, Mh. Chem. 96, 159 (1965).
- [2] F. Sladky, Angew. Chem. 81, 330 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 373 (1969).
- [3] A. Engelbrecht, W. Loreck u. W. Nehoda, Z. anorg. allg. Chem. 360, 88 (1968).
- [4] S. M. Williamson, F. Sladky u. N. Bartlett, Inorg. Syntheses 11, 147 (1968).
- [5] N. Bartlett u. F. Sladky, J. Amer. chem. Soc. 90, 5316 (1968).

Photoelektron-spektroskopische Bestimmung des n-Ionisationspotentials von 2-Trimethylsilyl-pyridin [1]

Von E. Heilbronner, V. Hornung [*], H. Bock und H. Alt [**]

Es ist nicht sicher, ob das erste Ionisationspotential des Pyridins (IP_1 , adiabatisch = 9.27 eV [2,3]) einer Ionisierung aus dem Stickstoff-Elektronenpaar n oder dem obersten besetzten π -Molekülorbital π_3 ($\text{C}_{2v};\text{A}_2$) zuzuordnen ist. Auch das Elektronenspektrum, in welchem die schwingungs-feinstrukturierte $\pi^* \leftarrow \text{n}$ -Absorption in der langwelligen Flanke der $^1\text{L}_\text{b}$ -Bande erkannt werden kann [4], erlaubt keine Entscheidung.

Bekannt ist [5], daß Trimethylsilyl-Substituenten Orbitale eines Moleküls infolge ihres positiv-induktiven Effektes stark anheben können. Für den Fall, daß das gestörte Orbital π -Symmetrie hat und eine endliche Überlappung mit unbesetzten Silicium-Atomorbitalen möglich ist, wird durch ($\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$)-Rückbindung die induktive Anhebung je nach der Energiedifferenz zwischen den wechselwirkenden Orbitalen entweder überkompensiert (π^* -Niveaus [6]) oder weitgehend kompensiert (π -Niveaus [7]). So ist z.B. der Einfluß einer $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe auf das oberste besetzte Molekülorbital eines Kohlenstoff- π -Systems dem einer Methylgruppe vergleichbar [7]. Für 2-Trimethylsilylpyridin würde man demnach relativ zu 2-Methylpyridin die in Abbildung 1 gezeigten charakteristischen Änderungen der Orbital-Energien erwarten.

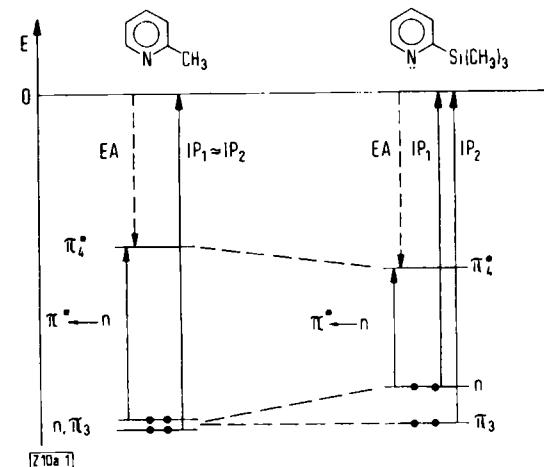


Abb. 1. Qualitative Energieniveauschemata für die inneren Molekülorbitale von 2-Methyl- und 2-Trimethylsilyl-pyridin.

Mit dieser Erwartung sind folgende experimentelle Daten im Einklang:

| X | $E_{1/2}^\text{Red}$ (V) | $\tilde{\nu}_{\text{max}} (\text{cm}^{-1})/\epsilon_{\text{max}} (1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ | | | |
|-------------|-----------------------------------|--|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | $\pi^* \leftarrow \text{n}$ | $^1\text{L}_\text{b}$ | $^1\text{L}_\text{a}$ |
| 2-X-Pyridin | CH ₃ | -2.17 | — | 39 000/2500 | 49 400/5800 |
| | Si(CH ₃) ₃ | -2.06 | (35 000/500) Schulter | 39 300/3000 | 47 600/8400 |

Das positivere Halbstufen-Reduktionspotential $E_{1/2}^\text{Red}$, d.h. die größere Elektronenaffinität EA (Abb. 1) des Trimethylsilyl-Derivates, bestätigt eine Absenkung des π_4^* -Molekülorbitals ($\text{C}_{2v};\text{B}_1$); hierauf ist vermutlich auch die erniedrigte $^1\text{L}_\text{a}$ -Anregungsenergie zurückzuführen. Der lagekonstanten, geringfügig intensivierten [8] $^1\text{L}_\text{b}$ -Bande ist eine ausgeprägte Schulter vorgelagert, die in polaren Lösungsmitteln kurzwellig wandert und daher vermutlich einem $\pi^* \leftarrow \text{n}$ -Übergang zuzuordnen ist. Klarheit hierüber verschafft ein Vergleich der Photoelektron-Spektren [11] von 2-Trimethylsilyl- und 2-Methyl-pyridin (Abb. 2).

Das Photoelektron-Spektrum des 2-Methylpyridins weicht von dem des Pyridins [3,9] in voraussagbarer Weise ab; im abgebildeten Ausschnitt des Spektrums finden sich die mit den Molekülorbitalen π_3 (A_2) und π_2 (B_1) zu korrelierenden Banden bei 9 und 10 eV, d.h. bei niedrigeren Energien als im unsubstituierten Pyridin. Die der n-Orbital-Ionisation zukommende Bande fällt vermutlich auch hier mit der π_3 -Bande zusammen.

Im Gegensatz dazu zeigt das Photoelektron-Spektrum des 2-Trimethylsilylpyridins eine der π_3 -Bande vorgelagerte feinstrukturierte Schulter, die – gestützt auf das qualitative Energieniveauschema (Abb. 1) und die damit übereinstimmenden anderen experimentellen Daten – der durch den Trimethylsilyl-Substituenten erniedrigten n-Orbital-Ionisation zugeordnet wird. Eine dem induktiven Effekt entgegen-