

spricht die Möglichkeit, die Vorstufe (21) durch Cycloaddition abzufangen. Als wir Trimethylphosphit und Phenylisocyanat in Benzol langsam mit Azodicarbonsäure-dimethylester versetzten, ließen sich 84% (17) fassen; die Reaktion passiert wohl eine (16) analoge Zwischenstufe mit OCH₃ statt C₆H₅ 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.

[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)

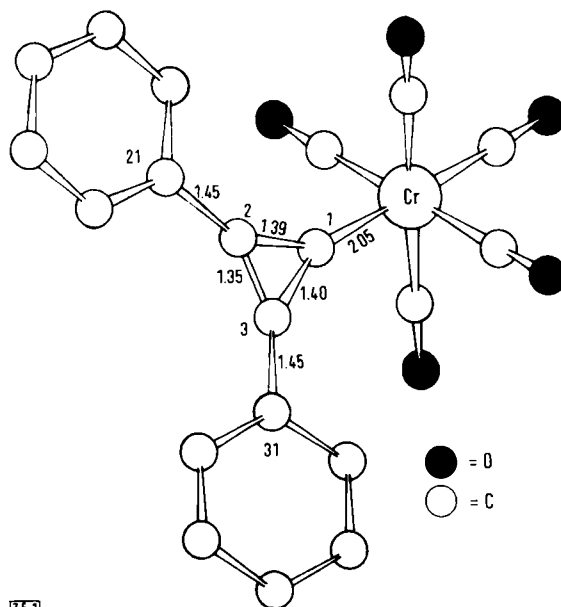
Von G. Huttner, S. Schelle und O. S. Mills^(*)

Wir bestimmten die Kristallstruktur des vor kurzem von Öfele⁽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 P $\bar{1}$ (C₁, Nr. 2) mit a = 13.31, b = 9.25, c = 9.93 Å; α = 91.3, β = 104.2, γ = 129.2°; d_{ber} = 1.423, d_{gem} = 1.427 gcm⁻³; Z = 2. 1976 Reflexintensitäten wurden mit einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer (Fa. Stoë; MoKα: λ = 0.71069 Å) 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 Chromatom ist oktaedrisch koordiniert (Abb. 1). Fünf Oktaederecken werden von CO-Gruppen besetzt (Cr—C=O 1.88 bis 1.92 Å, C—O 1.10–1.15 Å), die sechste vom 2,3-Diphenylcyclopropenyliden-Rest. Der Abstand vom Chrom zum Carbenkohlenstoff ist mit 2.05 ± 0.01 Å wesentlich kürzer als für eine Cr⁰—C(sp²)-Einfachbindung zu erwarten wäre (2.21 Å)⁽²⁾ und weist auf einen erheblichen Doppelbindungsanteil 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



[Z 1]

Abb. 1. Kristallstruktur von Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)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 Triphenylcyclopropenyl-Kation (1.37 Å)⁽⁴⁾. Während jedoch alle Abstände im aromatischen dreigliedrigen Ring innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind, findet man im Komplex etwas unterschiedliche Bindungslängen für C¹—C², C¹—C³ einerseits und C²—C³ 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 Cr—C¹ 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).

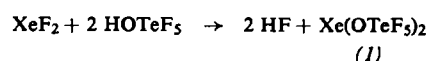
[4] M. Sundaralingam u. L. H. Jensen, J. Amer. chem. Soc. 88, 198 (1966).

[5] Wir danken dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für Rechenzeit.

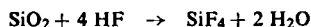
Xe(OTeF₅)₂, Xenon-bis(pentafluoro-orthotellurat)

Von F. Sladky^(*)

Xenondifluorid reagiert mit der äquimolekularen Menge Pentafluoro-orthotellursäure⁽¹⁾ unter HF-Abspaltung quantitativ zu Fluoroxenon-pentafluoro-orthotellurat, FXeOTeF₅⁽²⁾. Mit einem etwa fünffachen Überschuß an HOTeF₅ wird auch das zweite Fluoratom durch eine F₅TeO-Gruppe ersetzt.

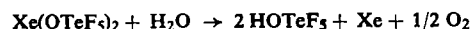


$\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ bildet sich in geringer Menge auch bei der Destillation von FXeOTeF_5 in einer Glasapparatur bei Anwesenheit von Spuren HF.



Xenon-bis(pentafluoro-orthotellurat) (1) ist eine farblose, leicht kristallisierende, bei Raumtemperatur feste Verbindung: Fp 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): AB_4 -Typ; $\Delta A = -39.7$, $\Delta B = -34.7$ ppm, $J_{\text{AB}} = 192.9$ Hz.

Die wahrscheinlich nur kinetische Stabilität von (1) ist vergleichbar mit der von XeF_2 . Die Verbindung (1) 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:



(1) 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 (1) 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, O_2 und TeF_6 das Bis(pentafluorotellur)oxid, $\text{TeF}_5\text{OTeF}_5$ [3].

Arbeitsvorschrift:

Alle Reaktionen wurden in leicht wägbaren Reaktionsgefäßen (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_3 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-Trimethylsilylpyridin [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 (C_{2v} : A_2) zuzuordnen ist. Auch das Elektronenspektrum, in welchem die schwingungs-feinstrukturierte $\pi^* \leftarrow n$ -Absorption in der langwelligen Flanke der $^1\text{L}_b$ -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.

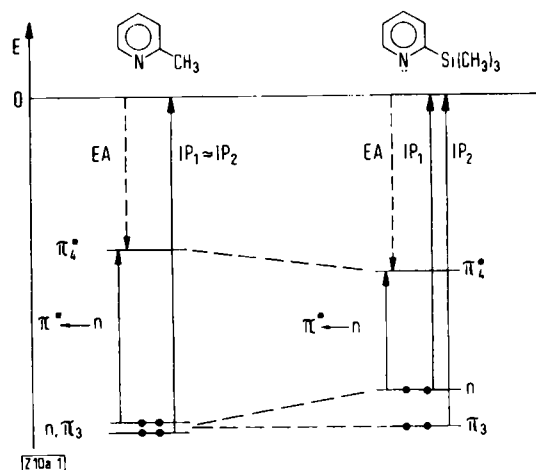


Abb. 1. Qualitative Energieniveau-Schemata für die inneren Molekülorbitale von 2-Methyl- und 2-Trimethylsilylpyridin.

Mit dieser Erwartung sind folgende experimentelle Daten im Einklang:

	X	$E_{1/2}^{\text{Red}}$ (V)	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (cm^{-1})/ ϵ_{max} ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)		
			$\pi^* \leftarrow n$	$^1\text{L}_b$	$^1\text{L}_a$
2-X-Pyridin	CH_3	-2.17	—	39 000/2500	49 400/5800
	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-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^* -Molekülorbitals (C_{2v} : B_1); hierauf ist vermutlich auch die erniedrigte $^1\text{L}_a$ -Anregungsenergie zurückzuführen. Der lagekonstanten, geringfügig intensivierten [8] $^1\text{L}_b$ -Bande ist eine ausgeprägte Schulter vorgelagert, die in polaren Lösungsmitteln kurzwellig wandert und daher vermutlich einem $\pi^* \leftarrow n$ -Übergang zuzuordnen ist. Klarheit hierüber verschafft ein Vergleich der Photoelektron-Spektren [11] von 2-Trimethylsilyl- und 2-Methylpyridin (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 Energieniveau-Schema (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-