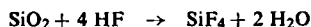
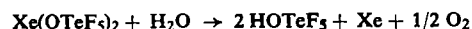


$\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$  bildet sich in geringer Menge auch bei der Destillation von  $\text{FXeOTeF}_5$  in einer Glasapparatur bei Anwesenheit von Spuren HF.



Xenon-bis(pentafluoro-orthotellurat) (1) ist eine farblose, leicht kristallisierende, bei Raumtemperatur feste Verbindung: Fp 35–37°C. IR (Lösung in  $\text{CCl}_4$ ; Bereich 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$ ): 780 s, 705 sst, 628 st, 475 m. Die der Xe–F-Valenzschwingung zugeordnete Bande bei 520  $\text{cm}^{-1}$  im Spektrum von  $\text{FXeOTeF}_5$  fehlt erwartungsgemäß.  $^{19}\text{F}$ -NMR (Lösung in  $\text{CCl}_4$ ;  $\text{CF}_3\text{COOH}$  als externer Standard):  $\text{AB}_4$ -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  $\text{XeF}_2$ . 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  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{CCl}_4$ ; Lösungen in  $\text{CCl}_4$  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,  $\text{O}_2$  und  $\text{TeF}_6$  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.  $\text{XeF}_2$  wurde durch Bestrahlen von Xe/ $\text{F}_2$ -Gemischen mit Sonnenlicht dargestellt [4]. Bei der Umsetzung von 2.12 g  $\text{XeF}_2$  mit 14 g  $\text{HOTeF}_5$  konnten 7.40 g  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$  isoliert werden; Ausbeute: 97%.

$\text{XeF}_4$ , durch Behandeln mit  $\text{AsF}_5$  in  $\text{BrF}_3$  gereinigt [5], reagiert unter ähnlichen Versuchsbedingungen nicht mit  $\text{HOTeF}_5$ .

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 ( $\text{IP}_1$ , adiabatisch = 9.27 eV [2,3]) einer Ionisierung aus dem Stickstoff-Elektronenpaar n oder dem obersten besetzten  $\pi$ -Molekülorbital  $\pi_3$  ( $\text{C}_{2v}$ :  $\text{A}_2$ ) 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  $\pi$ -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 ( $\pi^*$ -Niveaus [6]) oder weitgehend kompensiert ( $\pi$ -Niveaus [7]). So ist z.B. der Einfluß einer  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe auf das oberste besetzte Molekülorbital eines Kohlenstoff- $\pi$ -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.

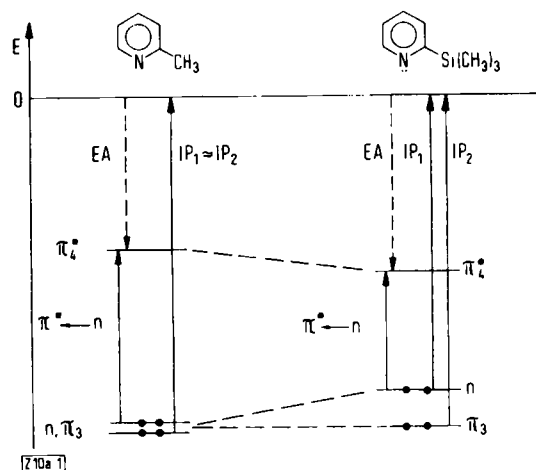


Abb. 1. Qualitative Energieniveau-Schemata für die inneren Molekülorbitale von 2-Methyl- und 2-Trimethylsilylpyridin.

Mit dieser Erwartung sind folgende experimentelle Daten im Einklang:

	X	$E_{1/2}^{\text{Red}}$ (V)	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )/ $\epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )		
			$\pi^* \leftarrow n$	$^1\text{L}_b$	$^1\text{L}_a$
2-X-Pyridin	$\text{CH}_3$	-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  $\pi_3^*$ -Molekülorbitals ( $\text{C}_{2v}$ :  $\text{B}_1$ ); 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  $\pi_3$  ( $\text{A}_2$ ) und  $\pi_2$  ( $\text{B}_1$ ) 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  $\pi_3$ -Bande zusammen.

Im Gegensatz dazu zeigt das Photoelektron-Spektrum des 2-Trimethylsilylpyridins eine der  $\pi_3$ -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-

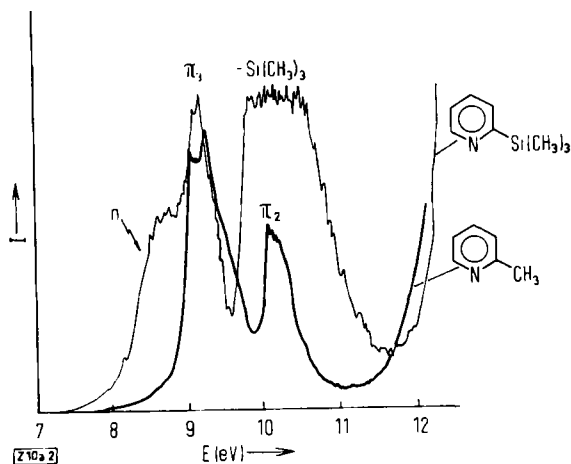


Abb. 2. Photoelektron-Spektren von 2-Trimethylsilyl- und 2-Methylpyridin in willkürlichen Intensitätseinheiten.

wirkende ( $\text{Si} \leftarrow n$ )-Rückbindung tritt wegen der fehlenden Überlappung nicht auf<sup>[5]</sup>. Die gegenüber dem Methyl-Derivat unveränderte Lage der  $\pi_3$ -Bande bestätigt hingegen die eingangs diskutierte ( $\text{Si} \leftarrow C_\pi$ )-Rückbindung, welche den Donor-Effekt einer Trimethylsilyl- auf den einer Methylgruppe reduziert<sup>[7]</sup>. Die breite Bande zwischen 9.5 bis 11 eV ist vor allem durch die  $\sigma$ -Orbital-Ionisation des Trimethylsilylrestes ( $\text{IP}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 9.98 \text{ eV}$ <sup>[10]</sup>) bedingt.

Eingegangen am 24. April 1969 [Z 10a]

[\*] Prof. Dr. E. Heilbronner und Dipl.-Chem. V. Hornung  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

[\*\*] Priv.-Doz. Dr. H. Bock und Dr. H. Alt  
Institut für anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 1. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie, zugleich 17. Mitteilung über d-Orbitaleffekte in siliciumsubstituierten  $\pi$ -Elektronensystemen. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 4651) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 16. Mitteilung: H. Bock u. H. Alt, Chem. Ber. 102, 1534 (1969).

[2] M. F. Amr El-Sayed, M. Kasha u. Y. Tanaka, J. chem. Physics 34, 334 (1961).

[3] M. I. Al-Joboury u. D. W. Turner, J. chem. Soc. (London) 1964, 4434.

[4] J. N. Murrell: The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules. Methuen, London 1963, S. 176.

[5] Vgl. z. B. H. Bock, H. Alt u. H. Seidl, J. Amer. chem. Soc. 91, 355 (1969); Angew. Chem. 80, 906 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 885 (1968).

[6] F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt u. H. Seidl, Helv. chim. Acta 51, 707 (1968).

[7] Vgl. z. B. H. Bock u. H. Seidl, J. organometallic Chem. 13, 87 (1968); Chem. Ber. 101, 2815 (1968).

[8] L. Goodman, A. H. Konstam u. L. H. Sommer, J. Amer. chem. Soc. 87, 1012 (1965).

[9] D. W. Turner, Tetrahedron Letters 1967, 3419.

[10] G. G. Hess, F. W. Lampe u. L. H. Sommer, J. Amer. chem. Soc. 87, 5327 (1965).

[11] Die Photoelektron-Spektren wurden auf einem modifizierten Gerät der Fa. Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) aufgenommen.

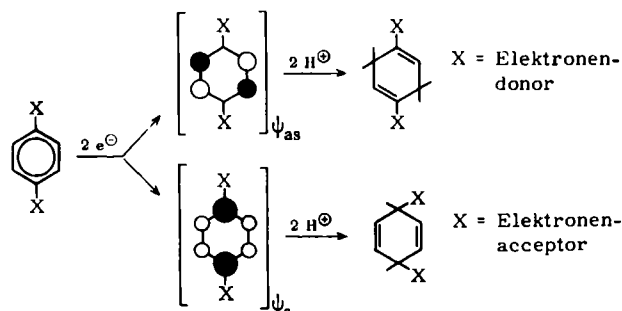
## Durch ( $\text{Si} \leftarrow C_\pi$ )-Wechselwirkungen kontrollierte Birch-Reduktionen trimethylsilyl-substituierter Aromaten<sup>[1]</sup>

Von H. Alt, E. R. Franke und H. Bock<sup>[\*]</sup>

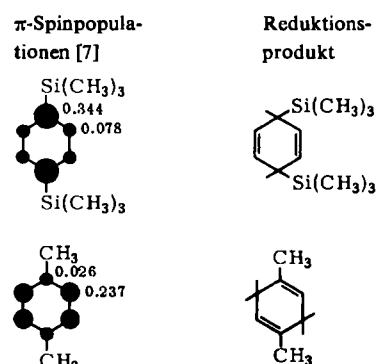
Silyl- und Alkyl-Substituenten beeinflussen das unterste unbesetzte Molekülorbital  $\psi_{-1}$  von  $\pi$ -Elektronensystemen entgegengesetzt: Halbstufen-Reduktionspotentiale<sup>[2]</sup> und ESR-Kopplungskonstanten<sup>[3]</sup> belegen, daß Alkylgruppen als

Elektronendonoren wirken, während der stärkere positiv induktive Effekt von Silyl-Gruppen durch eine gekoppelte ( $\text{Si} \leftarrow C_\pi$ )-Acceptorfunktion der unbesetzten Silicium-Atomorbitale überkompensiert wird. Trimethylsilyl-Substituenten stabilisieren deshalb Anionen, in denen das Molekülorbital  $\psi_{-1}$  besetzt ist. ( $\text{Si} \leftarrow C_\pi$ )-Wechselwirkungen sollten infolgedessen auch Reaktionen von  $\pi$ -Systemen, die anionische Übergangszustände oder Zwischenstufen durchlaufen, produktbestimmend kontrollieren.

Eine geeignete Modellreaktion ist die Birch-Reduktion aromatischer Verbindungen, bei der als Zwischenprodukte Dianionen oder Radikalanionen auftreten, die kinetisch kontrolliert an der Stelle größter Elektronendichte protoniert werden<sup>[4]</sup>. Für mono- oder 1,4-disubstituierte Benzole sind – je nachdem, ob sich die Elektronen in das antisymmetrische  $\psi_{as}$  oder das symmetrische  $\psi_s$  der antbindenden  $e_{2u}$ -Molekülorbitale einlagern<sup>[3]</sup> – zwei verschiedene Reduktionsprodukte möglich.



Für Radikalanionen ist die Elektronendichteverteilung im einfach besetzten Molekülorbital  $\psi_{-1}$  den ESR-Kopplungskonstanten  $a_H$  zu entnehmen, die nach der McConnell-Beziehung  $a_H = |Q| \rho_\mu^\pi$ <sup>[5]</sup> den  $\pi$ -Spinpopulationen und damit innerhalb der HMO-Näherung den Koeffizientenquadraten ( $c_{-1\mu}^{\text{HMO}}$ )<sup>2</sup> an den einzelnen Zentren  $\mu$  proportional sind. Aus den so erhältlichen „experimentellen MO-Bildern“ sollten sich daher bei alternierenden Aromaten die Stellen größter Elektronendichte und damit auch die Strukturen der Birch-Reduktionsprodukte voraussagen lassen. In der Tat isoliert man bei der Umsetzung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol mit Natrium und Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak<sup>[6]</sup> übereinstimmend mit den ESR-Daten<sup>[3]</sup> ausschließlich das wegen der ( $\text{Si} \leftarrow C_\pi$ )-Acceptorfunktion zu erwartende 1,4-Dihydro-Derivat; aus *p*-Xylol entsteht dagegen wegen der Elektronendonorfunktion der Alkylgruppen bekanntlich<sup>[4]</sup> die 2,5-Dihydro-Verbindung.



Die monosubstituierten Benzole ( $X = \text{CH}_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) werden analog reduziert.

Bei der Birch-Reduktion von Silyl- und Alkyl-naphthalinen werden die Elektronen jeweils in das gleiche Molekülorbital  $\psi_6$  eingelagert. Alkyl-Donor- und Silyl-Acceptor-substituenten bewirken jedoch nach den ESR-Daten<sup>[3,8]</sup> unterschiedliche Elektronendichteverteilungen, so daß beim 1,4-Dimethyl-Derivat der unsubstituierte, beim 1,4-Bis(trimethylsilyl)-Derivat hingegen ausschließlich der substituierte Ring reduziert wird.