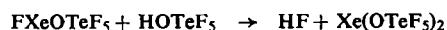
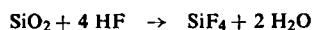
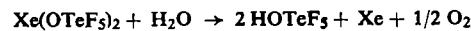


$\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$  bildet sich in geringer Menge auch bei der Destillation von  $\text{FXeOTeF}_5$  in einer Glasapparatur bei Anwesenheit von Spuren HF.



Xenon-bis(pentafluoro-orthotellurat) (*I*) ist eine farblose, leicht kristallisierende, bei Raumtemperatur feste Verbindung:  $F_p$  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): AB<sub>4</sub>-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  $\text{XeF}_2$ . 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  $\text{CH}_3\text{CN}$  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 (*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, O<sub>2</sub> und TeF<sub>6</sub> 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.  $\text{XeF}_2$  wurde durch Bestrahlen von  $\text{Xe}/\text{F}_2$ -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  $\text{BrF}_5$  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-Trimethylsilyl-pyridin [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.

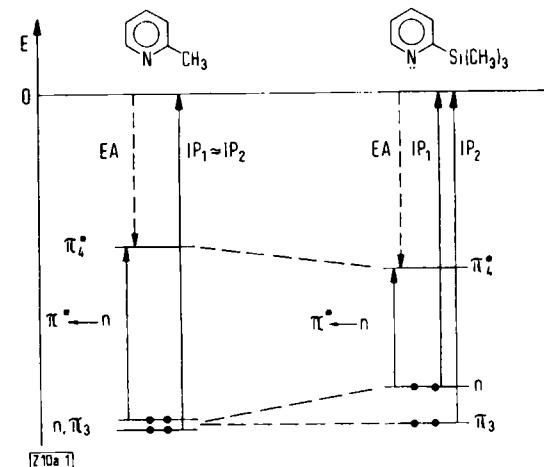


Abb. 1. Qualitative Energieniveauschemata für die inneren Molekülorbitale von 2-Methyl- und 2-Trimethylsilyl-pyridin.

Mit dieser Erwartung sind folgende experimentelle Daten im Einklang:

X	$E_{1/2}^{\text{Red}}$ (V)	$\tilde{\nu}_{\text{max}} (\text{cm}^{-1})/\epsilon_{\text{max}} (1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$			
			$\pi^* \leftarrow n$	$^1\text{L}_b$	$^1\text{L}_a$
2-X-Pyridin	CH <sub>3</sub>	-2.17	—	39 000/2500	49 400/5800
	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-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  $\pi_4^*$ -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-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  $\pi_3$  ( $\text{A}_2$ ) 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 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-

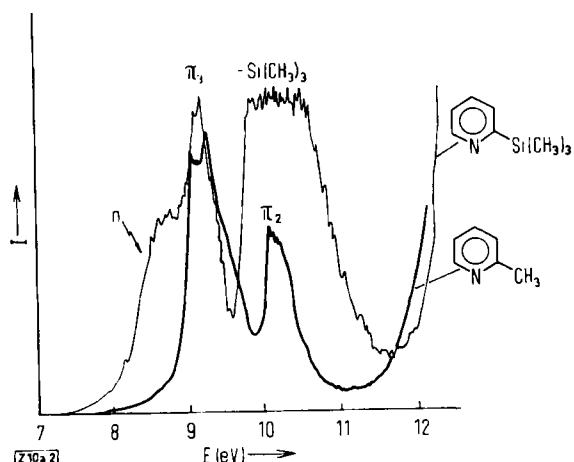


Abb. 2. Photoelektron-Spektren von 2-Trimethylsilyl- und 2-Methylpyridin in willkürlichen Intensitätseinheiten.

wirkende ( $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ )-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 ( $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ )-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 sili-  
ciumsubstituierten  $\pi$ -Elektronensystemen. Diese Arbeit wurde  
vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 4651) und von  
der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. — 16. Mit-  
teilung: 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 Or-  
ganic 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) aufge-  
nommen.

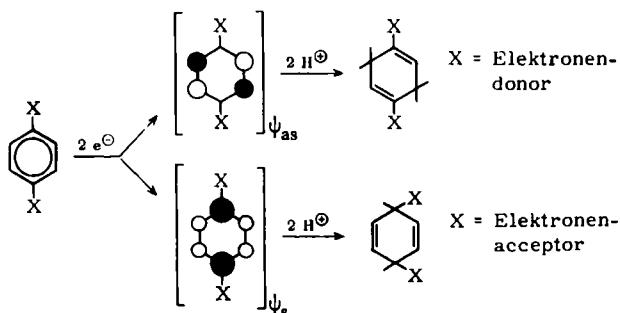
### Durch ( $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ )-Wechselwirkungen kontrollierte Birch-Reduktionen trimethylsilyl-substituierter Aromaten<sup>[11]</sup>

Von H. Alt, E. R. Franke und H. Bock [\*]

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 ( $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ )-Acceptorfunktion der unbesetzten Silicium-Atomorbitale überkompenziert wird. Trimethylsilyl-Substituenten stabilisieren deshalb Anionen, in denen das Molekülorbital  $\psi_{-1}$  besetzt ist. ( $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ )-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 Di-anionen 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 antibindenden  $e_{2u}$ -Molekülorbitale einlagern<sup>[3]</sup> — zwei verschiedene Reduktionsprodukte möglich.



Für Radikalanionen ist die Elektronendichtheverteilung im einfach besetzten Molekülorbital  $\psi_{-1}$  den ESR-Kopplungs-  
konstanten  $a_H$  zu entnehmen, die nach der McConnell-Be-  
ziehung  $a_H = |Q| \rho_\mu^\pi$ <sup>[5]</sup> den  $\pi$ -Spinpopulationen und damit innerhalb der HMO-Näherung den Koeffizientenquadrate  
( $c_{-1\mu}^{\text{HMO}}$ )<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 ( $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ )-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.

$\pi$ -Spinpopula- tionen [7]	Reduktions- produkt
$\begin{array}{c} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ 0.344 \\ \text{---} \\ 0.078 \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ 0.026 \\ \text{---} \\ 0.237 \end{array}$	

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

Bei der Birch-Reduktion von Silyl- und Alkylnaphthalinen 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 Elektronendichtheverteilungen, so daß beim 1,4-Dime-  
thyl-Derivat der unsubstituierte, beim 1,4-Bis(trimethylsilyl)-  
Derivat hingegen ausschließlich der substituierte Ring redu-  
ziert wird.