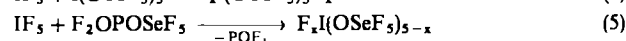
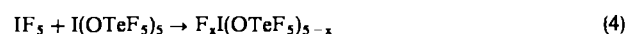


Die quadratisch-pyramidale Anordnung der Liganden in $\text{I}(\text{OTeF}_5)_5$ ist dadurch gesichert, daß das ^{19}F -NMR-Spektrum zwei verschiedene OTeF_5 -Signale im Intensitätsverhältnis 1:4 zeigt.

$\text{I}(\text{OTeF}_5)_5$ löst sich in IF_5 unter Kommutierung zu Austauschprodukten der Reihe $\text{F}_x\text{I}(\text{OTeF}_5)_{5-x}$, deren Selenanaloge $\text{F}_x\text{I}(\text{OSeF}_5)_{5-x}$ durch Ligandentransfer mit $\text{F}_2\text{OPOSeF}_5$ hergestellt werden konnten:



Die strukturelle Untersuchung dieser gemischtsubstituierten Verbindungen durch ^{19}F -NMR-Analyse zeigt, daß die axiale Position der quadratischen Pyramide immer von einem Fluor-

Um diesen qualitativen Befund über extreme Elektronegativität genauer zu erfassen, wurden für Modellverbindungen $\text{POF}_2\text{—OTeF}_5$, $\text{POF}_2\text{—OSeF}_5$, POF_3 , POF_2Cl u.a. in bekannter Weise die Gruppenelektronegativität mit der $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung, der ^{31}P -Kernresonanz und der P-F-Kopplungskonstante korreliert. In allen drei Fällen resultieren für —OSeF_5 und —OTeF_5 Elektronegativitäten, die etwa gleich der des Fluors sind^[6].

Als Deutung für diese abnorme Elektronegativität bietet sich an, daß die Häufung von fünf Fluoratomen pro Ligand einen induktiven Effekt ausübt. Darüber hinaus macht sich – wie an den Derivaten F_5SOSF_5 , $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ und $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ nachgewiesen – ein starker Elektronenabzug am Sauerstoff in wahrscheinlich d-Orbitale der Chalkogene bemerkbar, ebenfalls begünstigt durch die kontrahierende Wirkung der fünf Fluoratome auf diese Orbitale^[1a].

Eingegangen am 14. Februar 1978 [Z 939.a]

- [1] a) H. Oberhammer, K. Seppelt, Angew. Chem. 90, 66 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 69 (1978); b) H. Pritzkow, K. Seppelt, Inorg. Chem. 16, 2685 (1977); c) D. Lentz, H. Pritzkow, K. Seppelt, Angew. Chem. 89, 741 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 729 (1977).
 [2] R. J. Gillespie, Angew. Chem. 79, 885 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 819 (1967).
 [3] K. Seppelt, Chem. Ber. 106, 1920 (1973).
 [4] L. M. Yagupolskii, V. V. Lyalin, V. V. Orda, L. A. Alekseyeva, Zh. Obshch. Khim. 38, 2813 (1968); G. Oates, J. M. Winfield, Inorg. Nucl. Chem.

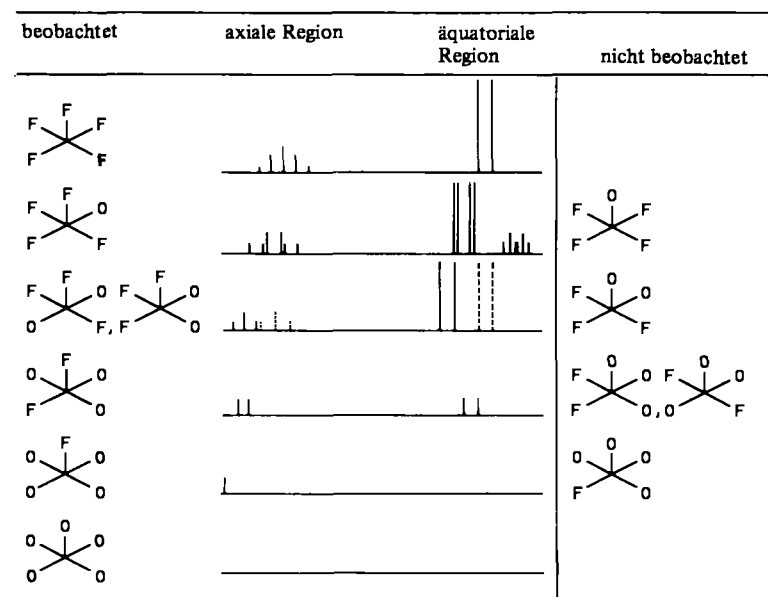


Abb. 1. ^{19}F -NMR-Spektren von $\text{IF}_x(\text{OSeF}_5)_{5-x}$ sowie $\text{IF}_x(\text{OTeF}_5)_{5-x}$: In der schematischen Darstellung wurden die Signale der F_5SeO - und F_5TeO -Gruppen (symbolisiert durch O) weggelassen.

atom besetzt wird (Abb. 1). Die Zuordnung wird dadurch erleichtert, daß die axialen und äquatorialen Fluorresonanzen in verschiedenen Bereichen und mit charakteristischen Kopplungskonstanten auftreten.

Die axiale Position ist nach den VSEPR-Regeln^[2] dem weniger elektronegativen Liganden vorbehalten, wie auch bisher für —OCH_3 und $\text{—C}_n\text{F}_m$ gefunden^[4, 5].

Aus dem Ergebnis unserer Messungen folgern wir daher, daß beide Liganden —OSeF_5 und —OTeF_5 elektronegativer als Fluor sind. Dies erklärt auch, warum in Reaktion (1) nur $\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4$ gebildet wird, weil der extrem elektronegative Ligand die axiale Position nach Möglichkeit meidet. Sterische Effekte können die Bevorzugung der äquatorialen Position nicht bewirken, denn Kristallstrukturuntersuchungen an den sehr ähnlichen Verbindungen $\text{trans-F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$ und $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ schließen eine gegenseitige Behinderung der OTeF_5 -Gruppen aus^[1b, c].

- Lett. 8, 1093 (1972); J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 119; G. Oates, J. M. Winfield, O. R. Chambers, ibid. 1974, 1380.
 [5] D. Naumann, M. Schmeisser, L. Deneken, J. Inorg. Nucl. Chem., H. H. Hyman Mem. Vol. 1976, 13.
 [6] D. Lentz, K. Seppelt, Chem. Ber., im Druck.

Xenon-tetrakis(pentafluororthotellurat), $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ [**]

Von Dieter Lentz und Konrad Seppelt [**]

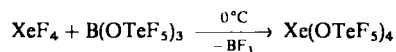
Die Chemie des vierwertigen Xenons blieb bisher auf XeF_4 beschränkt, das durch Hydrolyse in sehr instabiles XeOF_2

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. D. Lentz
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

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

umwandelbar ist^[1]. Da die Gruppen $-\text{OSeF}_5$ und $-\text{OTeF}_5$ dem Fluor in der Elektronegativität vergleichbar zu sein scheinen^[2], sollten entsprechende Xenon(IV)-Verbindungen mit diesen Liganden synthetisierbar sein. $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$ und $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ sind bereits als die stabilsten kovalenten Derivate von XeF_2 bekannt^[3].

In der Tat konnten wir jetzt stabiles $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ herstellen – die erste Verbindung, in der Xenon(IV) nur an Sauerstoff gebunden ist:



Das tiefgelbe kristalline Produkt schmilzt bei 72°C unter Zersetzung, läßt sich jedoch bei 50°C im Vakuum sublimieren. Seine Zusammensetzung und Struktur wurden durch Elementaranalyse, Massenspektrum [$m/e=859$, $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4^+$; 618 $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_3^+$; und weitere Fragmente], Raman-Spektrum [$127(90)$, $145(88)$, $230(60)$, $241(81)$, $297(3)$, $309(19)$, $320(7)$, $335(9)$, $418(100)$, $649(27)$, $662(91)$, $709(40)$, $721(24)$, $750(16)$, $782(11)$, $827(3)\text{cm}^{-1}(\%)$], ^{19}F -NMR-Spektrum [AB_4 -Muster, $\delta_A=47.2$, $\delta_B=39.4$, $J_{\text{AB}}=188\text{ Hz}$] und ^{129}Xe -NMR-Spektrum [$\delta=-4694$ rel. Xe, $J^{129}\text{Xe}-\text{F}=61 \pm 1\text{ Hz}$, $J^{129}\text{Xe}-^{125}\text{Te}=1005 \pm 15\text{ Hz}$] bestimmt.

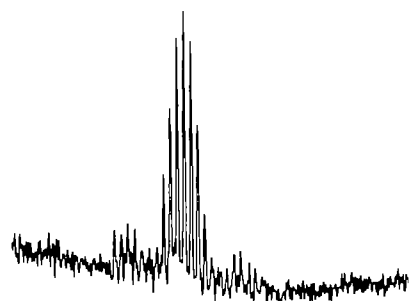
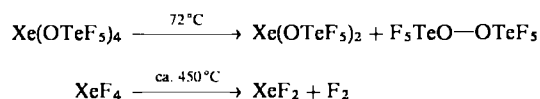


Abb. 1. ^{129}Xe -NMR-Spektrum von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$, Lösung in Perfluorbutansulfonylfluorid.

Die Vierwertigkeit wird besonders durch die ^{129}Xe -Kernresonanz bestätigt (Abb. 1). Der Wert der chemischen Verschiebung ist sehr ähnlich dem bei XeF_4 ^[4a], während Verbindungen des zweiwertigen Xenons in einem anderen, charakteristischen Bereich absorbieren^[4]. Die Kopplung mit dem Tellurisotop ^{125}Te und den 16 äquatorialen Fluoratomen der Liganden beweist die Existenz der Verbindung.

Treibende Kraft der Zerfallsreaktion nach



ist die starke Peroxidbindung im $\text{F}_5\text{TeO}-\text{OTeF}_5$ ^[5], während aufgrund der schwachen Bindung des molekularen Fluors der analoge Zerfall von XeF_4 erst bei viel höherer Temperatur einsetzt^[6].

Es gelang bisher nicht, die analoge Selenverbindung $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_4$ herzustellen, der hierfür geeignete Ligandenüberträger $\text{B}(\text{OSeF}_5)_3$ existiert noch nicht.

Arbeitsvorschrift

1.5 g (7.2 mmol) XeF_4 werden unter Argon in eine Quarzfall gefüllt. Dazu werden im dynamischen Vakuum 10 ml Perfluor-*n*-hexan und 8.8 g (12.1 mmol) $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ kondensiert. Das Gemisch wird auf -78°C erwärmt, wobei Gasentwicklung von BF_3 eintritt, die sich bei langsamem Erwärmen auf Raum-

temperatur verstärkt. Schließlich wird alles bei Raumtemperatur flüchtige mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum abgezogen. Zurück bleibt $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$, Ausbeute 7.2 g (92 %).

Eingegangen am 14. Februar 1978 [Z 939b]

- [1] E. Jacob, R. Opferkuch, *Angew. Chem.* 88, 190 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 158 (1976); R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 595.
- [2] D. Lentz, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 90, 390 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, No. 5 (1978).
- [3] F. Sladky, *Monatsh. Chem.* 101, 1559 (1970); K. Seppelt, D. Nöthe, *Inorg. Chem.* 12, 2727 (1973).
- [4] a) K. Seppelt, H. H. Rupp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 409, 331 (1974); b) *ibid.* 409, 338 (1974).
- [5] K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 399, 87 (1973).
- [6] B. Weinstock, E. E. Weaver, C. P. Knop, *Inorg. Chem.* 5, 2189 (1966).

Stabile L(+)-Ascorbinsäure-Radikalanionen

Von Hartmut B. Stegmann, Klaus Scheffler und Paul Schuler^[*]

Die große biochemische Bedeutung der L(+)-Ascorbinsäure hat zahlreiche Autoren veranlaßt, die durch Oxidation entstehenden Radikale ESR-spektroskopisch zu untersuchen^[1]. Wegen ihrer großen Reaktivität mußten stets Radikalerzeugungsmethoden angewendet werden, die die Herstellung einer hinreichenden stationären Konzentration an paramagnetischen Teilchen in der ESR-Meßzelle ermöglichen. Dabei traten aber auch Nebenreaktionen ein, so daß Mischspektren beobachtet wurden.

Beim Studium paramagnetischer Ionenpaare mit Organometall-Kationen^[2] fanden wir, daß die Halbwertszeit paramagnetischer Anionen durch ihre Komplexbildung wesentlich vergrößert werden kann. Deshalb haben wir die Oxidation von L(+)-Ascorbinsäure in Gegenwart von Diarylthalliumhydroxiden untersucht.

Äquimolare Mischungen von R_2TlOH und Ascorbinsäure in Pyridin als Lösungsmittel zeigen sofort nach dem Zusammengeben deutliche ESR-Signale, die nach ca. 3 h ein Intensitätsmaximum erreicht haben. Die Konzentration der durch Autoxidation entstandenen Radikale läßt sich durch Zusatz von Bleidioxid beträchtlich steigern, ohne daß weitere Änderungen in den Spektren beobachtet werden. Die Hyperfeinstruktur (vgl. Abb. 1) besteht aus vier Triplets entsprechend der Kopplung mit zwei innerhalb der Linienbreite äquivalenten Protonen, einem einzelnen Proton und den magnetischen Thalliumkernen.

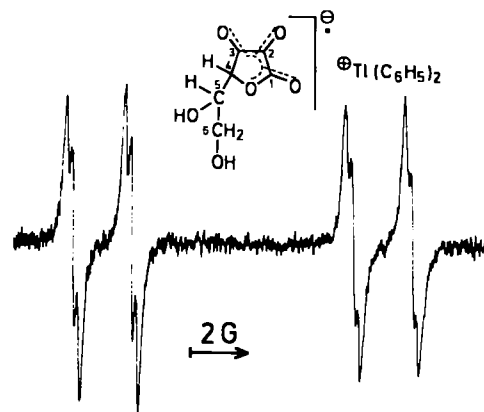


Abb. 1. ESR-Spektrum des L(+)-Ascorbinsäureradikalanion-Diphenylthallium-Komplexes in Pyridin bei Raumtemperatur.

[*] Prof. Dr. H. B. Stegmann, Priv.-Doz. Dr. K. Scheffler, P. Schuler
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1