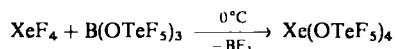


umwandelbar ist<sup>[1]</sup>. Da die Gruppen  $\text{OSeF}_5$  und  $\text{OTeF}_5$  dem Fluor in der Elektronegativität vergleichbar zu sein scheinen<sup>[2]</sup>, sollten entsprechende Xenon(IV)-Verbindungen mit diesen Liganden synthetisierbar sein.  $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$  und  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$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

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  $72^\circ\text{C}$  unter Zersetzung, läßt sich jedoch bei  $50^\circ\text{C}$  im Vakuum sublimieren. Seine Zusammensetzung und Struktur wurden durch Elementaranalyse, Massenspektrum [ $m/e=859$ ,  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_3$ ; 618  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2^+$ ; 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) $\text{cm}^{-1}$ (%)],  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum [AB<sub>4</sub>-Muster,  $\delta_A=47.2$ ,  $\delta_B=39.4$ ,  $J_{AB}=188\text{ Hz}$ ] und  $^{129}\text{Xe}$ -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.

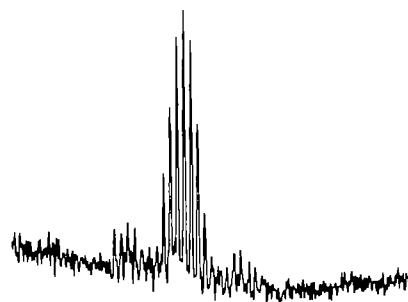
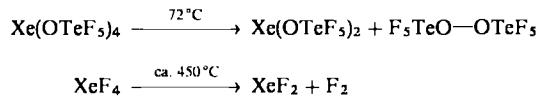


Abb. 1.  $^{129}\text{Xe}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ , Lösung in Perfluorbutansulfonylfuorid.

Die Vierwertigkeit wird besonders durch die  $^{129}\text{Xe}$ -Kernresonanz bestätigt (Abb. 1). Der Wert der chemischen Verschiebung ist sehr ähnlich dem bei  $\text{XeF}_4$ <sup>[4a]</sup>, während Verbindungen des zweiwertigen Xenons in einem anderen, charakteristischen Bereich absorbieren<sup>[4]</sup>. Die Kopplung mit dem Tellurisotop  $^{125}\text{Te}$  und den 16 äquatorialen Fluoratomen der Liganden beweist die Existenz der Verbindung.

Treibende Kraft der Zerfallsreaktion nach



ist die starke Peroxidbindung im  $\text{F}_5\text{TeOOTeF}_5$ <sup>[5]</sup>, während aufgrund der schwachen Bindung des molekularen Fluors der analoge Zerfall von  $\text{XeF}_4$  erst bei viel höherer Temperatur einsetzt<sup>[6]</sup>.

Es gelang bisher nicht, die analogen 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)  $\text{XeF}_4$  werden unter Argon in eine Quarzfalle 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  $-78^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei Gasentwicklung von  $\text{BF}_3$  eintritt, die sich bei langsamem Erwärmen auf Raum-

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

Eingegangen am 14. Februar 1978 [Z 939 b]

- [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. Lenz, 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. Knopf, Inorg. Chem. 5, 2189 (1966).

#### Stabile L(+)-Ascorbinsäure-Radikalanionen

Von Hartmut B. Stegmann, Klaus Scheffler und Paul Schuler<sup>[\*]</sup>

Die große biochemische Bedeutung der L(+)-Ascorbinsäure hat zahlreiche Autoren veranlaßt, die durch Oxidation entstehenden Radikale ESR-spektroskopisch zu untersuchen<sup>[1]</sup>. Wegen ihrer großen Reaktivität mußten stets Radikalzeugungsmethoden 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<sup>[2]</sup> fanden wir, daß die Halbwertszeit paramagnetischer Anionen durch ihre Komplexierung wesentlich vergrößert werden kann. Deshalb haben wir die Oxidation von L(+)-Ascorbinsäure in Gegenwart von Diarylthalliumhydroxiden untersucht.

Aquimolare Mischungen von  $\text{R}_2\text{TIOH}$  und Ascorbinsäure in Pyridin als Lösungsmittel zeigen sofort nach dem Zusammengießen 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.

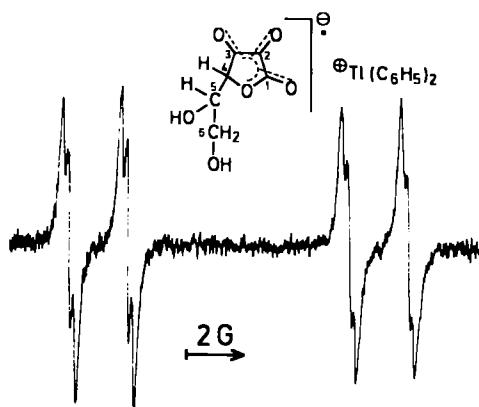


Abb. 1. ESR-Spektrum des L(+)-Ascorbinsäureradikalanion-Diphenylthallium-Komplexes in Pyridin bei Raumtemperatur.

[\*] 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

Die Protonenkopplungen (Tabelle 1) haben wir in Analogie zu früheren Untersuchungen<sup>[1]</sup> zugeordnet. Die Tatsache, daß die größte Kopplung durch die Thalliumkerne hervorgerufen wird, ergibt sich zum einen aus ihrer ungewöhnlich großen Temperaturabhängigkeit und zum anderen aus dem starken Substituenteneinfluß (Tabelle 1).

Tabelle 1. ESR-Daten paramagnetischer Ascorbinsäure-Diarylthallium-Komplexe.

$R_2Ti^{\oplus}$	$a_{H_2}^{H_2}$ [G]	$a_{H_4}^{H_1}$ [G]	$a_{H_1}$ [G]	$g$	$\Delta H$ [G]
(1) $C_6H_5$	0.245	2.10	9.95	2.0051	0.15
(2) $C_6H_5Me_2-2,5$	0.250	2.06	5.19	—	0.13
(3) $C_6H_2Me_2-2,4,6$	0.270	2.4	6.5	2.0050	0.2
(4) $C_6F_5$	—	2.0	61.75	—	1.0

Die komplexierten Radikalationen sind sehr stabil. So liegt die Halbwertszeit für (1) in der Größenordnung von Tagen. Zur Prüfung eines quantitativen Zusammenhangs zwischen Ascorbinsäurekonzentration und „peak to peak“-Signalintensität haben wir orientierende Messungen an (1) unter Verwendung einer Modulationsamplitude von 800 mG und 2 mW Mikrowellenleistung durchgeführt. Unter diesen Bedingungen konnte im Bereich von  $10^{-2}$  M Lösungen eine lineare Abhängigkeit der Signalintensität von der Konzentration nachgewiesen werden, wenn vergleichbare Oxidationsbedingungen eingehalten wurden. Die experimentellen Werte waren innerhalb von 10 % reproduzierbar. Diese Genauigkeit sowie die Nachweisempfindlichkeit lassen sich, insbesondere durch die Kationenvariation, wesentlich steigern, so daß auf diese Weise eine quantitative L(+)-Ascorbinsäure-Bestimmung möglich wird.

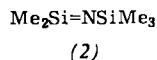
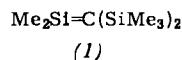
Eingegangen am 3. März 1978 [Z 947]

- [1] Zusammenfassung: G. P. Laroff, R. W. Fessenden, R. H. Schuler, J. Am. Chem. Soc. 94, 9062 (1972).  
 [2] H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Scheffler, J. Organomet. Chem. 101, 145 (1975); H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Hieke, K. Scheffler, ibid. 118, 259 (1976); H. B. Stegmann, W. Uber, K. Scheffler, Tetrahedron Lett. 1977, 2697.

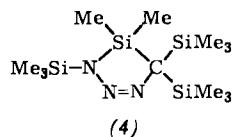
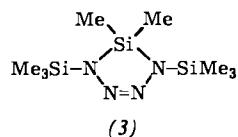
## Darstellung und einige Reaktionen von Dimethyl(trimethylsilylimino)silan, $Me_2Si=NSiMe_3$ <sup>[1]</sup>

Von Nils Wiberg und Gerhard Preiner<sup>[\*]</sup>

Nach der Synthese des Silaethens (1)<sup>[2]</sup> haben wir nun einen einfachen Zugang zum Iminosilan (2) gefunden – einem Beispiel der noch wenig untersuchten, sehr reaktiven und deshalb in Substanz bisher nicht isolierbaren Verbindungen mit Si=N-Doppelbindung<sup>[3]</sup>.

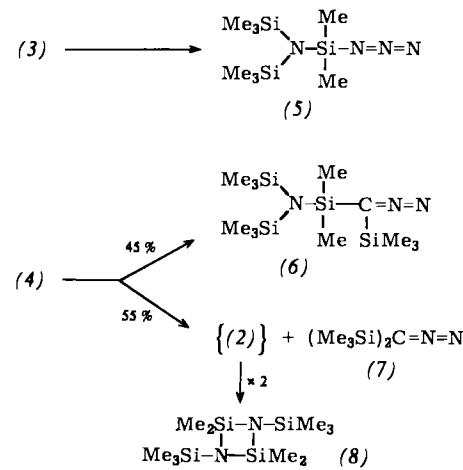


Ausgangspunkt war die Beobachtung unterschiedlichen Thermolyseverhaltens der „isosteren“ Heterocyclen (3) und (4):

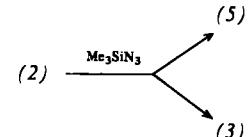


[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. G. Preiner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Während die Thermolyse von (3) bei 180 °C unter Isomerisierung quantitativ zum Aminosilylazid (5) führt<sup>[4]</sup>, wandelt sich die aus (1) und  $Me_3SiN_3$  leicht zugängliche, unterhalb –5 °C metastabile Verbindung (4)<sup>[2, 5]</sup> nicht ausschließlich zum (5)-analogen Produkt (6) um; es entstehen darüber hinaus durch Fragmentierung das in Abwesenheit eines Fängers zu (8) dimerisierende Iminosilan (2) sowie das Diazomethan-derivat (7)<sup>[5]</sup>.



Für die intermediäre Bildung von (2) spricht, daß einerseits die Ausbeuten an (6) und (7) vom Zusatz eines (2)-Fängers nicht beeinflußt werden<sup>[6]</sup> und andererseits die Ausbeuten der nach



gebildeten Produkten unabhängig von der (2)-Quelle sind<sup>[7]</sup>.

Ähnlich wie (1)<sup>[2]</sup> zeigt (2) eine – wenn auch deutlich geringere – Neigung zur Cycloaddition an Mehrfachbindungs-systeme. So reagiert (2) in einer [2+2]-Cycloaddition mit sich selbst oder mit Benzophenon. Zum Unterschied von (1) setzt sich (2) jedoch nicht mit Bis(trimethylsilyl)diazin unter Vierringbildung um. Auch läuft die [2+3]-Cycloaddition von (2) mit Trimethylsilylazid zu (3) insbesondere bei niedriger Temperatur (0 °C) nur untergeordnet ab<sup>[8]</sup>, wogegen (1) mit  $Me_3SiN_3$  quantitativ zu (4) reagiert. Diene, die mit (1) Diels-Alder-Addukte bilden, konnten bisher nicht unter [2+4]-Cycloaddition mit (2) umgesetzt werden.

Die Neigung zur Einschiebung in Einfachbindungen des Typs  $\text{Si}-\text{X}$  nach



scheint hingegen bei (2) größer als bei (1) zu sein. So erhält man aus (2) und Trimethylsilylazid (5) in hohen Ausbeuten, während sich das Silaether (1) überhaupt nicht in die Si–N-Bindung von  $Me_3SiN_3$  einschiebt. Auch Trimethylsilylchlorid reagiert mit (2) hauptsächlich gemäß der obigen Gleichung (zu einem geringen Teil dimerisiert (2)), mit (1) aber nur untergeordnet. Hexamethylcyclotrisiloxan setzt sich mit (2) noch unter Achtringbildung um (Hauptreaktion ist (2)-Dimerisierung), jedoch nicht mehr mit (1)<sup>[9]</sup>.

### Arbeitsvorschrift

Zu 370 mg (0.79 mmol)  $TosOSiMe_2-CBr(SiMe_3)_2$ <sup>[2]</sup>, gelöst in einem auf –110 °C gekühlten Gemisch von 5 ml Diethyl-