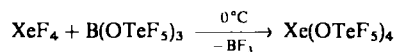


umwandelbar ist^[1]. Da die Gruppen $-\text{OSeF}_5$ und $-\text{OTeF}_5$ dem Fluor in der Elektronegativität vergleichbar zu sein scheinen^[2], sollten entsprechende Xenon(IV)-Verbindungen mit diesen Liganden synthetisierbar sein. $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$ und $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ sind bereits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

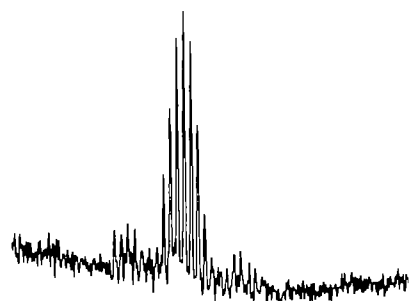
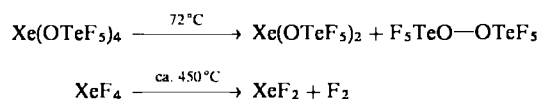


Abb. 1. ^{129}Xe -NMR-Spektrum von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$, Lösung in Perfluorbutansulfonylfluorid.

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 $\text{F}_5\text{TeOOTeF}_5$ ^[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.

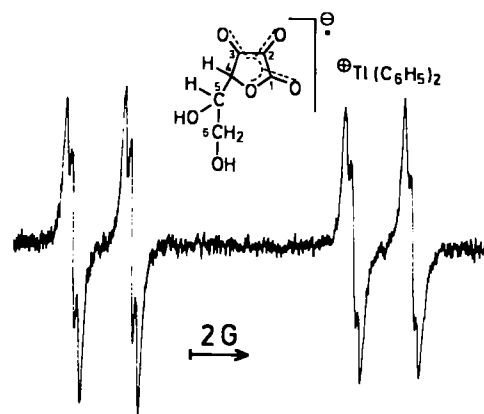


Abb. 1. ESR-Spektrum des L(+)-Ascorbinsäureradikalanion-Diphenylthallium-Komplexes in Pyridin bei Raumtemperatur.

[*] 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

Die Protonenkopplungen (Tabelle 1) haben wir in Analogie zu früheren Untersuchungen^[1] 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_2Tl^{\oplus} R =	a_H^H [G]	a_H^H [G]	a_{Tl} [G]	g	ΔH [G]
(1)	C ₆ H ₅	0.245	2.10	9.95	2.0051	0.15
(2)	C ₆ H ₅ Me ₂ -2,5	0.250	2.06	5.19	—	0.13
(3)	C ₆ H ₅ Me ₃ -2,4,6	0.270	2.4	6.5	2.0050	0.2
(4)	C ₆ F ₅	—	2.0	61.75	—	1.0

Die komplexierten Radikalanionen sind sehr stabil. So liegt die Halbwertszeit für (1) in der Größenordnung von Tagen. Zur Prüfung eines quantitativen Zusammenhanges 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]

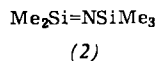
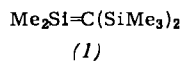
[1] Zusammenfassung: G. P. Laroff, R. W. Fessenden, R. H. Schuler, J. Am. Chem. Soc. 94, 9062 (1972).

[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.

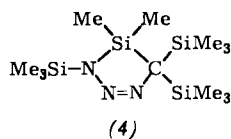
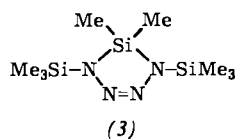
Darstellung und einige Reaktionen von Dimethyl(trimethylsilylimino)silan, Me₂Si=NSiMe₃^[*]

Von Nils Wiberg und Gerhard Preiner^[*]

Nach der Synthese des Silaethens (1)^[2] 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^[3].

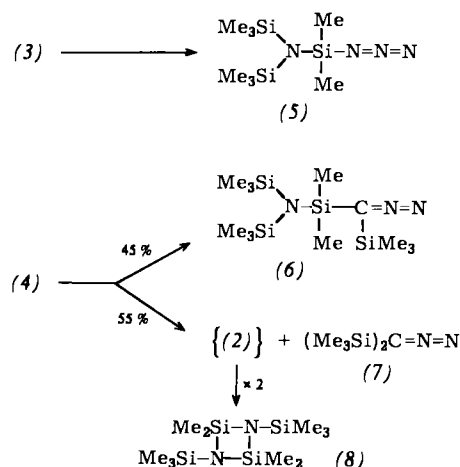


Ausgangspunkt war die Beobachtung unterschiedlichen Thermolyseverhaltens der „isosteren“ Heterocyclen (3) und (4):

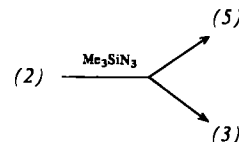


[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. G. Preiner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Während die Thermolyse von (3) bei 180°C unter Isomerisierung quantitativ zum Aminosilylazid (5) führt^[4], wandelt sich die aus (1) und Me₃SiN₃ leicht zugängliche, unterhalb –5°C metastabile Verbindung (4)^[2,5] 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 Diazomethanderivat (7)^[5].



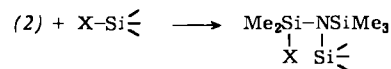
Für die intermediäre Bildung von (2) spricht, daß einerseits die Ausbeuten an (6) und (7) vom Zusatz eines (2)-Fängers nicht beeinflusst werden^[6] und andererseits die Ausbeuten der nach



gebildeten Produkte unabhängig von der (2)-Quelle sind^[7].

Ähnlich wie (1)^[2] zeigt (2) eine – wenn auch deutlich geringere – Neigung zur Cycloaddition an Mehrfachbindungssysteme. 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)diazon unter Vierringbildung um. Auch läuft die [2+3]-Cycloaddition von (2) mit Trimethylsilylazid zu (3) insbesondere bei niedriger Temperatur (0°C) nur untergeordnet ab^[8], wogegen (1) mit Me₃SiN₃ 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 >Si–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 Silaethen (1) überhaupt nicht in die Si–N-Bindung von Me₃SiN₃ 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)^[9].

Arbeitsvorschrift

Zu 370 mg (0.79 mmol) TosOSiMe₂–CBr(SiMe₃)₂^[2], gelöst in einem auf –110°C gekühlten Gemisch von 5 ml Diethyl-