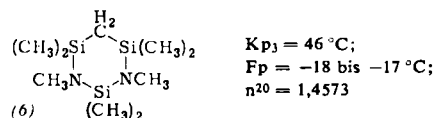


R = CH₃: Kp₁₂ = 91 °C; Fp = 36 °C (4) [2]
 R = Cl: Kp₃ = 71–72,5 °C; Fp = 55–58 °C (5)
 R = C₆H₅: Kp₃ = 151–152 °C; Fp = 62–64 °C

(5) entsteht auch bei Anwendung von zwei Äquivalenten (2) pro SiCl₄. (3) läßt sich mit Katalysatoren wie NH₄Br in (4) umwandeln, während (4) auch unter verschärften Reaktionsbedingungen unverändert bleibt. Desgleichen reagiert (3) mit H₂O und CH₃OH weit heftiger als (4). Im IR-Spektrum der Cyclodisilazane ist die Bande ν_{as}(SiNSi) gegenüber der entspr. Bande beim Cyclotrisilazan um 70–80 cm⁻¹ nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Dies bedeutet, daß die SiN-Bindung hier durch den erzwungenen kleineren Valenzwinkel und der hierdurch bedingten Verminderung des d_π-p_π-Bindungsanteils geschwächt ist.



(6) wurde aus (1) und BrSi(CH₃)₂-CH₂-Si(CH₃)₂Br (7) [3] (Kp₂₇ = 102–103 °C) erhalten. In (6) ist die geschlossene Resonanz der Stickstoff-π-Elektronen mit den d-Orbitalen des Si, die man in den Cyclotrisilazanen annimmt, durch die CH₂-Gruppe unterbrochen. Dennoch ist (6) gegenüber katalytischen Mengen NH₄Br ebenso beständig wie (4).

Von den dargestellten Verbindungen wurden außer den IR-Spektren auch die NMR-Spektren aufgenommen und die τ-Werte der chemischen Verschiebung der Protonenresonanz ermittelt.

Eingegangen am 5. April 1963 [Z 486]

[1] E. Larson u. B. Smith, Acta chem. scand. 3, 487 (1949).

[2] (4) wurde erstmals von Th. W. Ray u. R. E. Burks, jr. beschrieben; vgl. Annual Report, Southern Research Institute, Birmingham, Alabama, 20. Februar 1961, S. 23.

[3] (7) wurde dargestellt durch Kondensation des nach G. Fritz u. H. Burdt, Z. anorg. allg. Chem. 314, 51 (1962), erhaltenen C₆H₅(CH₃)₂SiCH₂Li mit C₆H₅(CH₃)₂SiCl und anschließende Spaltung der Si-Phenyl-Bindungen mit Br₂.

Photoisomerisierung von 1.3-Cyclohexadienen. II.

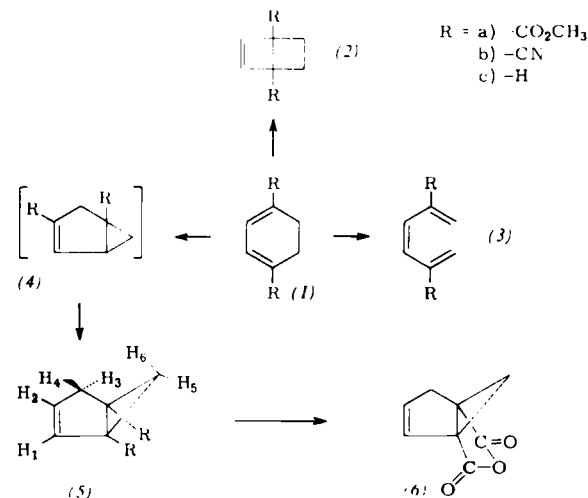
Von Dozent Dr. H. Prinzbach und
 Dipl.-Chem. J. H. Hartenstein

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Die intramolekulare CH₂N₂-sensibilisierte Photoisomerisierung des Cyclohexadien-diester (1a) in das Bicyclo-[2.2.0]-Derivat (2a) [1] wird nicht durch spezifische geometrische oder optische Eigenschaften der Estergruppe bedingt: Unter denselben Bedingungen liefert auch die Bestrahlung einer ätherischen Lösung des Dinitrils (1b) λ_{max} (Äthanol) 306 mμ ε: 11100; 296 mμ ε: 11150; im PR-Spektrum je ein Singulett bei τ = 3,25 (2 Protonen) und τ = 7,45 (4 Protonen) in Gegenwart von CH₂N₂ das Bicyclo-[2.2.0]-hexen (2b) in ca. 70% Ausbeute (farbloses Öl, Kp_{0,001} = 90–91 °C; bei 220 mμ nurmehr Endabsorption; PR-Spektrum: ein Singulett bei τ = 4,63 und ein A₂B₂-Multipllett bei τ = 8,57; im IR-Spektrum liegt δ = C–H des Cyclobutens bei 741 cm⁻¹ [2].

Unterschiedliches Verhalten zeigen (1a) und (1b) hingegen bei der unsensibilisierten Bestrahlung (Hg-Hochdruckbrenner Q 81 Hanau): Während (1b) Ringöffnung zu dem nur in Lösung beständigen Hexatrien (3b) erfährt (λ_{max} 260, 252, 247 mμ), gibt (1a) neben einem sterisch nicht einheitlichen Dimeren (Fp = 184–189 °C) in ca. 20–25% Ausbeute ein monomeres Photoprodukt, dem wir die Struktur des Bicyclo-

[3.1.0]-hexen-Derivates (5a) zuordnen [nur Endabsorption bei 220 mμ (ε: 1700), Cyclopropanringdeformationsschwingung bei 1020 cm⁻¹, im PR-Spektrum für H₁, H₂, H₃ und H₄ je zwei Triplets (τ = 3,98; 4,07–4,42; 4,51–6,61; 6,90–7,40; 7,69 J₁₂ = 6,0 Hz; J₁₃ ≈ J₂₃ ≈ J₁₄ ≈ J₂₄ ≈ 1,9 Hz), für H₅ und H₆ je ein Dublett (τ = 7,58 und 9,18; J = 4,0 Hz), sowie das CH₃O-Singulett (τ = 6,33)]. Der Diester (5a) läßt sich



in die Dicarbonsäure und in das tricyclische Anhydrid (6) überführen. Die Bestrahlung von (1a) unter Bedingungen, die eine Anregung des chromophoren Systems in (4a) ausschließen, hat bislang keinen Hinweis auf das intermediäre Auftreten von (4a) erbracht [3]. Wir müssen annehmen, daß die Reorganisation des angeregten Zustandes von (1a) nach (5a) direkt eintritt. Bezeichnenderweise ist CH₂N₂ als Sensibilisator für die Valenzisomerisierung des unsubstituierten Cyclohexadiens (1c) wirkungslos. Wie bei der unsensibilisierten Bestrahlung wird (1c) zum Hexatrien geöffnet [4]. Möglicherweise ist eine Aktivierung der Doppelbindungen im Cyclohexadien-1.3 durch elektronegative Substituenten Voraussetzung für die sensibilisierende Wirkung des Diazomethans.

Eingegangen am 16. Mai 1963 [Z 509]

[1] H. Prinzbach u. J. H. Hartenstein, Angew. Chem. 74, 651 (1962).

[2] W. G. Dauben u. R. L. Cargill, Tetrahedron 12, 186 (1961).

[3] H. Prinzbach u. H. Hagemann, unveröffentlicht.

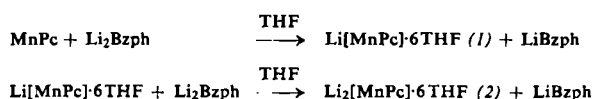
[4] D. H. R. Barton, Helv. chim. Acta 42, 2604 (1959); R. J. de Kock, N. G. Minnaard u. E. Havinga, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 79, 922 (1960).

Lithium-phthalocyaninato-manganat(I) und (0)

Von Dr. R. Taube und cand. chem. H. Munke

Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald

Manganphthalocyanin (MnPc) und eine Lösung von Dilithiumbenzophenon (Li₂Bzph) in Tetrahydrofuran (THF) ergeben unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschluß nach



(1) als hellgrüne und (2) als dunkelgrüne Kristalle. Sie geben beim thermischen Abbau im Vakuum das Tetrahydrofuran quantitativ ab und zersetzen sich an der Luft sofort unter Dunkelfärbung und Tetrahydrofuran-Abspaltung. Außer in Tetrahydrofuran lösen sie sich auch in Acetonitril mit intensiv violetter Farbe. Jod in Tetrahydrofuran oxydiert quantitativ zu LiJ und MnPcJ.

Der Ionen-Charakter von (1) und (2) wurde durch Überführungsversuche in Acetonitril bewiesen. Die bei 293 °K