

Zur Farbe von Trimethylsilyl-Derivaten des Diimins^[1]

Von H. Seidl, H. Bock^[*], N. Wiberg und M. Veith^[**]

Die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien von Heteroatom-Chromophoren werden durch Trimethylsilyl-Substituenten drastisch erniedrigt (Tabelle 1): So ist Bis(trimethylsilyl)keton^[2,3] im Gegensatz zu den farblosen Dialkylketonen violett, Bis(trimethylsilyl)diimin^[5] im Gegensatz zu den farblosen Dialkyl-diiminen^[6] blau.

Tabelle 1. $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien (cm^{-1}) von silyl- und alkylsubstituierten Heteroatom-Chromophoren ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ in $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{CO}$, sonst CH_3).

X	$\text{X} \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{X} \end{array}$ [3]	$\text{R}_3\text{C} \begin{array}{c} \text{C}=\text{N}-\text{X} \\ \\ \text{H} \end{array}$ [4]	$\text{X}-\text{N} \cdots \text{N}-\text{X}$ [5, 6]
CR_3	35800	40200	27200
CR_3/SiR_3	26800		20000
SiR_3	18500	33400	12750

Die Farbe der Silylketone konnte anhand experimenteller Daten^[7] auf die starke induktive Anhebung des obersten besetzten n -Orbitals des Sauerstoffs durch die β -ständige R_3Si -Gruppe sowie auf die Absenkung des π^* -Orbitals durch $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ -Wechselwirkung mit unbesetzten Atomorbitalen des zum $\text{C}=\text{O}-\pi$ -System α -ständigen Siliciums zurückgeführt werden. Die Ursache für die langwellige Verschiebung der $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande von Bis(trimethylsilyl)diimin, dessen R_3Si -Gruppen sich sowohl in α -Stellung zum $\text{N}=\text{N}-\pi$ -System als auch zu den freien Stickstoff-Elektronenpaaren n_{N} befinden, war dagegen bisher unbekannt.

Zur Untersuchung der Substituenteneffekte am Azo-Chromophor^[8] wählten wir wegen der Zugänglichkeit zusätzlicher Meßdaten die weniger zersetzbaren Phenyl-derivate (1)^[9] und (2)^[10], deren massenspektroskopisch^[11] bestimmte Ionisierungsenergien, elektronenspektroskopische Anregungsenergien sowie Halbstufen-Reduktionspotentiale^[12] in Tabelle 2 zusammengefaßt sind.

Tabelle 2. Meßwerte für tert.-Butyl- (1) und Trimethylsilyl-phenyldiimin (2).

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (1)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (2)
IE(n_{N}) (eV)	7.75
$\tilde{\nu}_m^{n \rightarrow \pi^*}$ (cm^{-1}) [13]	24400
$\tilde{\nu}_m^{\pi \rightarrow \pi^*}$ (cm^{-1}) [13]	38400
$E^{\text{Red}}_{1/2}$ (V)	-1.35

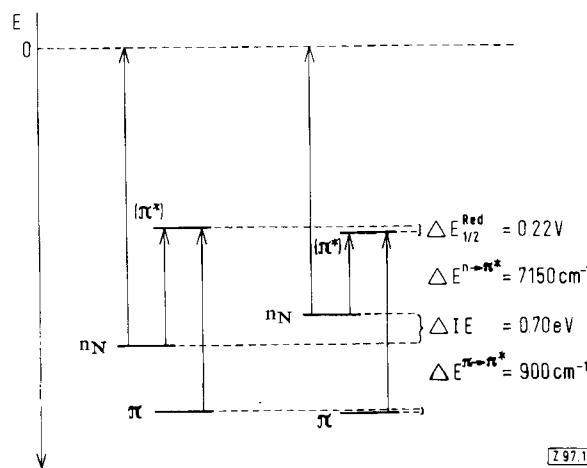


Abb. 1. Experimentelle Energieniveauschemata für tert.-Butyl- (1) und Trimethylsilyl-phenyldiimin (2).

Ein Vergleich der mit den Meßwerten (Tabelle 2) aufgestellten Energieniveau-Schemata für die inneren Molekülorbitale von (1) und (2) zeigt, daß auch bei den Phenyl-diimin-Derivaten der R_3Si -Substituent die Energie des n_{N} -Elektronenpaars erhöht, die der π -Molekülorbitale hingegen erniedrigt. Die verringerte $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie von (2) — und damit auch von Bis(trimethylsilyl)diimin — erklärt sich hiernach wie bei den Silylketonen^[7]. Während jedoch die Anhebung des n_{O} -Niveaus durch das zum Sauerstoff β -ständige Silicium relativ zum Standard tert.-Butyl-phenylketon 0.8 eV beträgt^[7], sollte man für die alkyl- und silyl-substituierten Phenyl-diimin-Derivate eine Differenz der Ionisierungspotentiale $\Delta \text{IE} > 1 \text{ eV}$ erwarten, da mit einer Verstärkung des induktiven Effekts α -ständiger Substituenten um den Faktor $I_{\alpha}/I_{\beta} \approx 1.6$ zu rechnen ist^[14]. Die beobachtete Differenz von nur 0.7 eV läßt sich durch eine zusätzliche, der induktiven Anhebung entgegengesetzte $\text{Si} \leftarrow n_{\text{N}}$ -Wechselwirkung des n_{N} -Elektronenpaars mit unbesetzten Atomorbitalen des zum Stickstoff α -ständigen Siliciums erklären^[15]. Diese Wechselwirkung sollte zu einer Aufweitung des NNSi -Winkels führen, da eine Winkelvergrößerung die Überlappung begünstigt^[16].

Bei den Trimethylsilyldiimin-Derivaten ist außer den NNSi -Winkeln^[13] die bei den Azoverbindungen diskutierte Wechselwirkung zwischen den beiden n_{N} -Elektronenpaaren^[6, 8] unbekannt. Da das Elektronenspektrum des Bis(trimethylsilyl)diimins im gesamten sichtbaren und ultravioletten Bereich jedoch lediglich die $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption bei 12750 cm^{-1} aufweist, müßte der Betrag der n_a/n_s -Aufspaltung hier größer als 4.7 eV sein^[17].

Ein eingegangen am 23. September 1969 [Z 97]

[*] Dr. H. Seidl
Elektrochemische Werke
8023 Höllriegelskreuth

Prof. Dr. H. Bock
Institut für Anorganische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7–9

[**] Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg und Dipl.-Chem. M. Veith
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 22. Mitteilung über d-Orbitaleffekte in siliciumsubstituierten π -Elektronensystemen. — 21. Mitteilung: F. Gerson, U. Krynič u. H. Bock, Helv. chim. Acta 52, 2512 (1969). Zugleich 4. Mitteilung über Derivate des Diimins. — 3. Mitteilung: U. Krynič, F. Gerson, N. Wiberg u. M. Veith, Angew. Chem. 81, 745 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 755 (1969).

[2] A. G. Brook u. G. J. D. Peddle, J. organometallic Chem. 5, 107 (1966).

[3] A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones u. N. R. Davies, J. Amer. chem. Soc. 89, 431 (1967).

[4] H. Bock u. U. Krynič, unveröffentlicht.

[5] N. Wiberg, W.-Ch. Joo u. W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 80, 661 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 640 (1968).

[6] M. B. Robin u. W. T. Simpson, J. chem. Physics 36, 580 (1962); vgl. auch M. B. Robin, R. R. Hart u. N. A. Kuebler, J. Amer. chem. Soc. 89, 1564 (1967).

[7] H. Bock, H. Alt u. H. Seidl, Angew. Chem. 80, 906 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 885 (1968); J. Amer. chem. Soc. 91, 355 (1969).

[8] H. Bock, Angew. Chem. 77, 469 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 457 (1965).

[9] P. O'Connor, J. org. Chemistry 26, 4375 (1961).

[10] U. Wannagat u. C. Krüger, Z. anorg. allg. Chem. 326, 288, 296, 304 (1964).

[11] Gemessen mit einem Atlas CH-4-Massenspektrometer mit FOX-Ionenquelle. Die Meßwerte streuen um $\pm 0.02 \text{ eV}$. — Vgl. auch H. Bock, H. Seidl u. M. Fochler, Chem. Ber. 101, 2815 (1968).

[12] Gemessen in 0.1 M N,N -Dimethylformamid-Lösung von Tetrabutylammoniumjodid gegen Hg-Sumpf bei 25°C .

[13] Die zugehörigen Extinktionswerte $\epsilon_m^{n \rightarrow \pi^*}$ und $\epsilon_m^{\pi \rightarrow \pi^*}$ ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) betragen für (1) 100 bzw. 7100 und für (2) 29 bzw. 16350. Die Unterschiede sind im Falle des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Über-

ganges – wie bei Trimethylsilylstyrolen – mit einer Vergrößerung des π -Systems in (2) erklärbar; bei den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen können sie mit Vorbehalt aufgrund eines durch Winkelauflaufung vergrößerten p-Anteils des freien Elektronenpaares und des dadurch verschärften Übergangsverbotes in der Silylverbindung gedeutet werden.

[14] O. Exner u. J. Jonas, Collect. czechoslov. chem. Commun. 27, 2296 (1962).

[15] Meßergebnisse an silyl- und alkyl-substituierten Aldimin-Derivaten $RHC=N-X$, deren $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien (Tabelle 1) sich auch um mehr als 0.8 eV unterscheiden, belegen ebenfalls, daß zwischen dem $n\pi$ -Elektronenpaar und unbesetzten Atomorbitalen des α -ständigen Siliciumatoms zusätzlich eine $Si \leftarrow n\pi$ -Wechselwirkung auftritt [4].

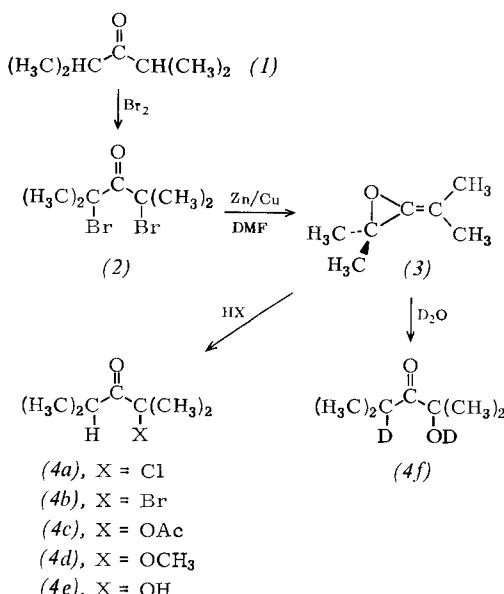
[16] Vgl. die ESR-Daten des Radikalions von N,N' -Bis(trimethylsilyl)benzochinonidium [F. Gerson, U. Krynicz u. H. Bock, Helv. chim. Acta 52, im Druck].

[17] Anmerkung bei der Korrektur (5. Dez. 1969): Die n_a/n_s -Aufspaltung in Azomethan wurde von E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Horning photoelektronenspektroskopisch zu 3.3 ± 0.2 eV bestimmt [Angew. Chem. 81, 897 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 878 (1969)].

3-Isopropyliden-2,2-dimethyloxiran (Tetramethylallenoxid)^[1,2]

Von H. M. R. Hoffmann und R. H. Smithers^[*]

Allenoxide treten bei zahlreichen Reaktionen als vielseitige Zwischenstufen auf, z. B. bei (4+3)-Cycloadditionen als Vorstufen allylischer Kationen^[3]. Wie erhielten 3-Isopropyliden-2,2-dimethyloxiran (Tetramethylallenoxid) (3) in zwei einfachen Stufen ausgehend vom leicht erhältlichen Diisopropylketon (1), das durch PBr_3 -katalysierte Bromierung in das 1,3-Dibromketon (2)^[4] überführt wurde. Die Debromierung von (2) mit einem Zink-Kupfer-Paar in Dimethylformamid lieferte eine ca. 5-proz. Lösung der Verbindung (3)^[5]. Überraschenderweise entstand dabei kein Tetramethylcyclopropanon^[7]. Die Lösung von (3) in Dimethylformamid ist bei $-78^\circ C$ beständig; bei $35^\circ C$ hält sie sich eine Stunde lang unzersetzt, vorausgesetzt, daß $ZnBr_2$ abwesend ist.



(3) reagiert mit zahlreichen Verbindungen, die aciden Wasserstoff enthalten, unter Ringöffnung zu den Oxo-Derivaten (4). So bildet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von (3) sofort (4a)^[8], während Bromwasserstoff (4b)^[9] liefert. Mit Essigsäure erhält man aus der Lösung von (3) das Acetat (4c)^[6a]. (3) und Methanol ergeben (4d)^[9], das sich interessanterweise auch durch Debromierung von (2) mit einem Zink-Kupfer-Paar in Methanol gewinnen läßt. (3) und Wasser bilden (4e)^[9], das man ebenfalls in hoher

Ausbeute direkt aus (2) durch Behandlung mit einem Zink-Kupfer-Paar in Tetrahydrofuran-Wasser (4 : 1 v/v) bei Zimmertemperatur darstellen kann. (3) und D_2O führen zur Bildung von (4f); 1H -NMR in Dimethylformamid: $\tau = 8.95$ (6H;br. s), $\tau = 8.7$ (6H/s). Allgemein wird die Ringöffnung von (3) durch $ZnBr_2$ stark beschleunigt. Die Verbindungen (4) wurden NMR-spektroskopisch und, soweit bekannt, durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

3-Isopropyliden-2,2-dimethyloxiran (3)

Eine Lösung von 5 g 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon (2)^[4] in 7 ml DMF wird unter Rühren in eine Suspension von 3.6 g eines Zink-Kupfer-Paares in 20 ml DMF bei $-10^\circ C$ (unter Stickstoff) getropft. Die Debromierung setzt augenblicklich ein; der Ansatz erwärmt sich dabei auf ca. $-5^\circ C$. Nach vollständiger Zugabe von (2) wird die Reaktionsmischung weitere 30 min gerührt und das überschüssige Metall schnell unter Stickstoff abfiltriert. Das Filtrat (ca. 25 ml) wird zur Entfernung von $ZnBr_2$ mit 25 ml Formamid verdünnt und destilliert ($-10^\circ C/0.002$ Torr), wobei eine ca. 5-proz. Lösung von (3) in DMF übergeht. (Formamid hinterbleibt zusammen mit $ZnBr_2$.) 1H -NMR (in DMF): $\tau = 8.44$ (6H/s), $\tau = 8.55$ (3H/s), $\tau = 8.65$ (3H/s). IR (in DMF): 1145 cm^{-1} ; das übrige Spektrum wird durch DMF-Banden gestört. Massenspektrum: $m/e = 112$ sowie Bruchstückspitzen, die sich mit teilweiser Umlagerung von (3) in Tetramethylcyclopropanon vereinbaren lassen (s. auch^[6b,9]).

Eingegangen am 29. September 1969 [Z 109]

[*] Dr. H. M. R. Hoffmann und R. H. Smithers
William Ramsay and Ralph Forster Laboratories
University College
Gower Street, London W. C. 1 (England)

[1] Allenoxide, 1. Mitteilung.

[2] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council (London) und von dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund unterstützt.

[3] H. M. R. Hoffmann, Brit. Pat. 1155535 (26. Febr. 1968); Franz. Pat. 1555424 (11. März 1968); Dtsch. Pat.-Anm. D 55520 IVb/12 o (8. März 1968); s. auch H. M. R. Hoffmann, D. R. Joy u. A. K. Suter, J. chem. Soc. (London) B 1968, 57; H. M. R. Hoffmann u. D. R. Joy, ibid. B 1968, 1182; H. M. R. Hoffmann u. N. F. Janes, ibid. C 1969, 1456.

[4] R. G. Doerr u. P. S. Skell, J. Amer. chem. Soc. 89, 4684 (1967).

[5] (3) tritt wahrscheinlich auch bei der Epoxidation von Tetramethylallen mit Peressigsäure als Zwischenprodukt auf, was aber unter diesen Bedingungen für die Gewinnung einer Lösung zu instabil [6a]; bei der Epoxidation von 1,3-Di-tert.-butylallen erhält man das bemerkenswert stabile 1,3-Di-tert.-butylallenoxid [6b, 9]. Dies ist außer (3) das einzige bekannte Allenoxid.

[6] a) J. K. Crandall u. W. H. Machleder, J. Amer. chem. Soc. 90, 7292, s. auch 7347 (1968); J. K. Crandall, W. H. Machleder u. M. J. Thomas, ibid. 90, 7346 (1968); b) R. L. Camp u. F. D. Greene, ibid. 90, 7349 (1968); s. auch R. C. Cookson u. M. J. Nye, J. chem. Soc. (London) 1965, 2009.

[7] Siehe N. J. Turro u. W. B. Hammond, Tetrahedron 24, 6017 (1968).

[8] D. P. Wyman u. P. R. Kaufman, J. org. Chemistry 29, 1956 (1964); das von diesen Autoren bei $\tau = 8.34$ beobachtete Dublett für (4a) erschien in unseren Versuchen bei $\tau = 8.94$.

[9] H. O. House u. G. A. Frank, J. org. Chemistry 30, 2948 (1965).

Struktur des Anions im festen $K_4[Ni_2(CN)_6]$

Von O. Jarchow^[*], H. Schulz und R. Nasl^[**]

Die Aufklärung der Struktur des „Belluccisalzes“ $K_4[Ni_2(CN)_6]$ war bereits Ziel einer vorläufigen Röntgenstrukturanalyse^[1, 2] und mehrerer IR- und raman-spektroskopischer Arbeiten^[3-6], deren Ergebnisse die oft diskutierte Frage nach der Struktur des $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ -Ions jedoch nicht eindeutig beantworten konnten. Eine neuerliche röntgenographische Untersuchung der Verbindung^[7] hat nun den in der Abbildung gezeigten Bau des Hexacyanodinicotinat(I)-Ions ergeben. Da-