

Aus der vorzüglichen Korrelation zwischen experimentellen und berechneten Größen (Abb. 4) folgt:

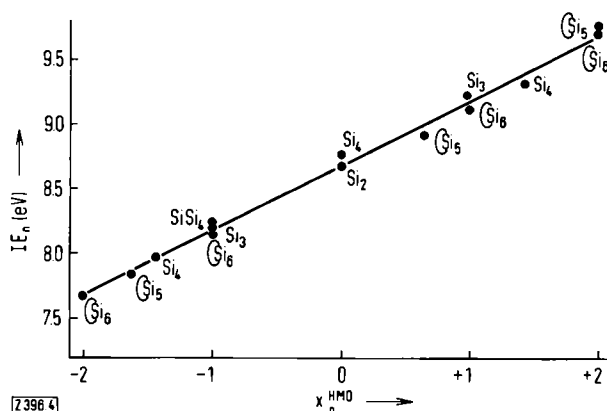


Abb. 4. Korrelation der vertikalen Ionisierungsenergien $IE(eV)$ linearer, verzweigter und cyclischer Polysilane mit HMO-Eigenwert-Koeffizienten x_n .

Die Delokalisation von Elektronen auch in σ -Gerüsten wird bei den Methylpolysilanen in besonderer Weise durchsichtig, da sich die PE-Ionisierungsenergien mit einem einfachen Modell erfassen lassen. Dabei spricht die Anwendbarkeit des Theorems von Koopmans für eine vergleichbare Stabilisierung der Radikalkationenzustände geradkettiger, verzweigter und cyclischer Methylpolysilane. Da die verwendete LCBO-Näherung jenen Grenzfall der „Sandorfy C“-Methode darstellt, bei dem das Verhältnis $\beta_{\text{geminal}}:\beta_{\text{vicinal}}$ gegen Null strebt, d. h. β_{vicinal} sehr groß wird, muß der Einfluß antibindender Molekülorbitale geeigneter Symmetrie vernachlässigbar klein sein. Ein Bindungsanteil unbesetzter Silicium-Atomorbitale von π -Symmetrie läßt sich wegen der Erhaltung des Schwerpunktes α_{SiSi} in den Aufspaltungsschemata ebenfalls ausschließen.

Eingegangen am 15. März 1971 [Z 396]

[1] 3. Mitteilung über Photoelektronen-Spektroskopie und Moleküleigenschaften. – 2. Mitteilung: H. Bock u. W. Fuß, *Angew. Chem.* 83, 169 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 182 (1971).

[2] C. G. Pitt, M. M. Bursey u. P. F. Rogerson, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 519 (1970), sowie dort zitierte Literatur.

[3] W. Enßlin, Diplomarbeit, Universität München 1969.

[4] Das Verhältnis $m = \beta_{\text{geminal}}:\beta_{\text{vicinal}}$ beträgt für Alkane $m = 0.34_{65}$ [K. Fukui, H. Kato u. T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* 33, 1197 (1960)] und für Silane $m = 0.34_{58}$ [2]. Die hierdurch bedingte Unsymmetrie ist jedoch nur gering, da in die Rechnung $m^2 = 0.06$ eingeht.

[5] T. Koopmans, *Physica* 1, 104 (1933); W. G. Richards, *J. Mass Spectrometry Ion Physics* 2, 419 (1969).

[6] Die PE-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-PS-16-Gerät (He I-Lampe, elektrostatisches Sektorfeld 127°) aufgenommen. Alle angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf vertikale Ionisierungsenergien.

[7] Vgl. z. B. E. Heilbronner u. H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. III: Tabellen berechneter und experimenteller Größen. Verlag Chemie, Weinheim 1970.

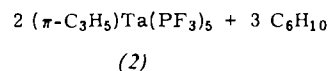
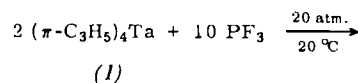
π -Allyl-pentakis(trifluorophosphan)tantal(0)^[1]

Von Thomas Kruck und Hans-Ulrich Hempel^[*]

Trifluorophosphan-Komplexe sind bislang von Übergangsmetallen der 6. bis 8. Nebengruppe bekannt^[2]. Uns gelang jetzt erstmals die Darstellung eines PF_3 -Komplexes von einem Metall der 5. Nebengruppe durch Umsetzung einer

[*] Prof. Dr. Th. Kruck und Dipl.-Chem. H.-U. Hempel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Haedenkampstraße 2

ätherischen Lösung von Tetrakis(π -allyl)tantal^[3] (1) mit überschüssigem Trifluorophosphan unter Druck, wobei π -Allyl-pentakis(trifluorophosphan)tantal(0) (2) entsteht.



Die Verbindung (2) sublimiert bei Raumtemperatur und 10^{-4} Torr und bildet rubinrote Kristalle, die bei -35°C unter Stickstoff unzersetzt aufbewahrt werden können. In festem Zustand ist (2) bei Raumtemperatur einige Zeit an der Luft stabil, zersetzt sich jedoch auch unter Stickstoff bei 20°C innerhalb weniger Tage.

Das Massenspektrum von (2) zeigt bei 20 eV das Molekülion bei $m/e = 662$ sowie Fragmente, die durch sukzessive Abspaltung der PF_3 -Gruppen entstehen^[4].

Die zunächst anhand der Edelgasregel gemachte Annahme einer symmetrisch gebundenen π -Allylgruppe wird durch das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt, das drei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2:2 bei $\tau = 5.47$ (meso), 7.50 (syn) und 8.68 (anti) aufweist^[5].

Der Habitus der P—F-Schwingungen im IR-Spektrum ähnelt dem der Halogeno-pentakis(trifluorophosphan)-Komplexe des Rheniums^[6]. Das macht eine verzerrt quadratisch-pyramidale Anordnung der PF_3 -Gruppen wahrscheinlich, wobei die Allylgruppe über der Grundfläche der Pyramide stehen sollte.

Versuche, alle vier Allylgruppen mit Trifluorophosphan unter Bildung der Spezies $[\text{Ta}(\text{PF}_3)_6]$ zu verdrängen, blieben bislang erfolglos. Auch Umsetzungen unter erhöhtem Druck von (1) mit PF_3/H_2 -Gemischen, die zu $\text{HTa}(\text{PF}_3)_6$ hätten führen können, lieferten lediglich metallisches Tantal und Propan.

Eingegangen am 19. März 1971 [Z 399]

[1] 28. Mitteilung über Trifluorophosphanmetall-Komplexe. – 27. Mitteilung: Th. Kruck, M. Höfler, H. Jung u. H. Blume, *Angew. Chem.* 81, 533 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 522 (1969).

[2] Th. Kruck, *Angew. Chem.* 79, 27 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 53 (1967).

[3] E. Steinrück, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1966.

[4] Herrn Dipl.-Chem. H. Vilter danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

[5] Herrn Dr. P. Junkes danken wir für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren.

[6] A. Engelmann, Dissertation, Technische Hochschule München 1970.

Darstellung einiger Hydrazin-Derivate mit Stickstoff-Schwefel-Bindungen^{[**][1]}

Von Karl-Heinz Linke, Rudolf Bimczok und Herbert Lingmann^[*]

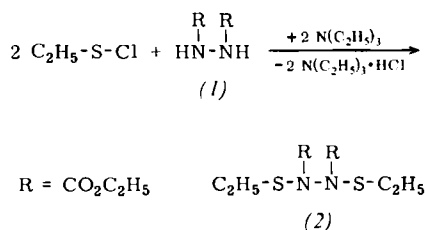
Diels und Wulff^[2] konnten Äthanthiol an die N=N-Doppelbindung des Azodicarbonsäure-diäthylesters zu 1-Äthansulphenyl-hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester addieren. Unser Versuch, diese Verbindung durch Umset-

[*] Prof. Dr. K.-H. Linke, Dipl.-Chem. R. Bimczok und Dr. H. Lingmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

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

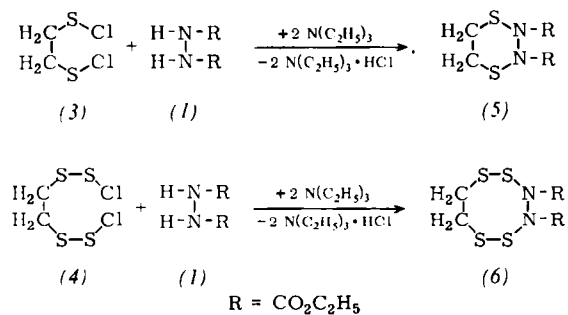
zung von Äthylschwefelchlorid mit Hydrazin-1,2-dicarbon-säure-diäthylester (1) unter Zusatz von Triäthylamin zu synthetisieren, lieferte stattdessen 1,2-Bis(äthansulfonyl)-hydrazin-1,2-dicarbon-säure-diäthylester (2), ein destillierbares Öl (Kp=54–56°C/0.01 Torr), das durch Analyse und IR-Spektrum identifiziert werden konnte.

Im Massenspektrum von (2) tritt die Molekelspitze (m/e=296) nicht auf, jedoch mit großer Intensität ein Bruchstück der halben Masse, das durch Spaltung der N—N-Bindung zu erklären ist. Wegen der offensichtlich bevorzugten Bildung von Disubstitutionsprodukten und wegen der zu erwartenden höheren Stabilität von Ringverbindungen^[3] setzten wir 1,2-Bis(chlorsulfonyl)äthan (3)^[4]



sowie 1,2-Bis(chloridisulfanyl)äthan (4)^[5] unter Zusatz von Triäthylamin mit (1) zu den Ringverbindungen 1,4,2,3-Dithiadiazacyclohexan-2,3-dicarbon-säure-diäthylester (5) bzw. 1,2,5,6,3,4-Tetrathiadiazacyclooctan-3,4-dicarbon-säure-diäthylester (6) um.

Die Bildung des sechsgliedrigen Ringes ist dabei so bevorzugt, daß sich bei seiner Darstellung die Anwendung des Verdünnungsprinzips erübrigt. Beide Verbindungen sind farblose kristalline Substanzen: (5), Fp=90°C (Zers.); (6), Fp=94–95°C. Sie wurden durch Elementaranalysen, IR- und Massenspektren sowie durch chemischen Abbau charakterisiert.



N—H-Schwingungen treten in den IR-Spektren nicht auf. Die N—N-Valenzschwingungen und bei Verbindung (6) auch die S—S-Valenzschwingung können dagegen nachgewiesen werden. Im Massenspektrometer zerfallen beide Verbindungen auf ähnliche Weise. Nach Abspaltung der Estergruppen werden beide Stickstoffatome gleichzeitig als N₂ abgegeben, woraus auf das Vorliegen von N—N-Bindungen geschlossen werden kann. Daß es sich bei diesen Heterocyclen um Hydrazin-Derivate handelt, wird auch durch chemische Abbaureaktionen bestätigt. Bei der Entschwefelung von (5) und (6) mit Raney-Nickel entsteht (1).

Arbeitsvorschriften:

Verbindung (5): Zu 17.6 g (0.1 mol) (1) und 5.1 g (0.05 mol) Triäthylamin in 500 ml trockenem Äther werden bei 0°C unter kräftigem Rühren 4.1 g (0.025 mol) (3), gelöst in 50 ml Äther, innerhalb 30 min getropft. Nach 3 Std. Rühren und

Abfiltrieren des Triäthylammoniumchlorids kristallisiert (5) beim Kühlen der Lösung aus. Es wird aus Äther umkristallisiert, Ausbeute 4.5 g (67%).

Verbindung (6): 4.4 g (0.025 mol) (1) werden zusammen mit 5.1 g (0.05 mol) Triäthylamin in 150 ml Dioxan gelöst. 5.7 g (0.025 mol) (4) werden mit 150 ml Äther verdünnt. Man läßt beide Lösungen gleichzeitig innerhalb 3 Std. unter kräftigem Rühren bei 0°C in 250 ml trockenen Äther tropfen. Die Lösung wird nach Beendigung der Reaktion filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das Produkt (6) wird durch präparative Dünnschichtchromatographie mit Dichlormethan an Kieselgel H isoliert (R_F-Wert 0.4), Ausbeute 1.0 g (12%).

Eingegangen am 18. Februar 1971 [Z 413]

[1] 24. Mitteilung zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate. – 23. Mitteilung: K.-H. Linke, R. Taubert, K. Bister, W. Bornatsch u. B. J. Liem, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] O. Diels u. C. Wulff, Liebigs Ann. Chem. 437, 309 (1924).

[3] H. Lingmann u. K.-H. Linke, Angew. Chem. 82, 954 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 956 (1970).

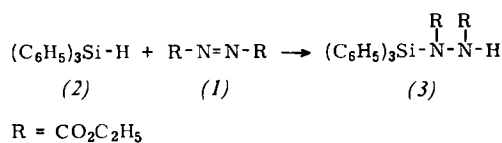
[4] W. H. Mueller u. M. Dines, J. Heterocycl. Chem. 6, 629 (1969).

[5] F. Fehér u. W. Becher, Z. Naturforsch. 20b, 1126 (1965).

Hydrosilylierung einer N=N-Doppelbindung^[**][1]

Von Karl-Heinz Linke und Hans Jürgen Göhausen^[*]

Während der Hydrosilylierung von Olefinen und Acetylenen große präparative Bedeutung zukommt^[2], ist eine entsprechende Reaktion mit einer Azoverbindung als ungesättigter Komponente bisher nicht bekannt. Im Verlaufe unserer Untersuchungen über Additionsreaktionen des Azodicarbon-säure-diäthylesters (1)^[3] ist es gelungen, Triphenylsilan (2) mit der Si—H-Funktion an die N=N-Doppelbindung des Azoesters zu addieren unter Bildung von Triphenylsilylhydrazin-1,2-dicarbon-säure-diäthylester (3).



Die Umsetzung wurde entweder in siedendem Benzol oder im gleichen Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit UV-Licht^[4] durchgeführt. Bei Zusatz von Di-tert.-butylperoxid stieg die Ausbeute stark an (Tabelle 1). Offenbar verläuft die Addition nach einem radikalischen Mechanismus.

Verbindung (3) ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther löslich und kristallisiert in farb-

Tabelle 1. Ausbeuten an (3) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Die Ausgangslösung war je 0.32 M an (1) und (2).

Reaktionsbedingungen	Reaktionsdauer	Ausb. (%)
siedendes Benzol ohne Peroxid	11 Tage	15.3
siedendes Benzol mit Peroxid	11 Tage	71.5
Bestrahlung ohne Peroxid	3.5 Std.	20.6
Bestrahlung mit Peroxid	3.5 Std.	77.0

[*] Prof. Dr. K.-H. Linke und Dipl.-Chem. H. J. Göhausen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

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