

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

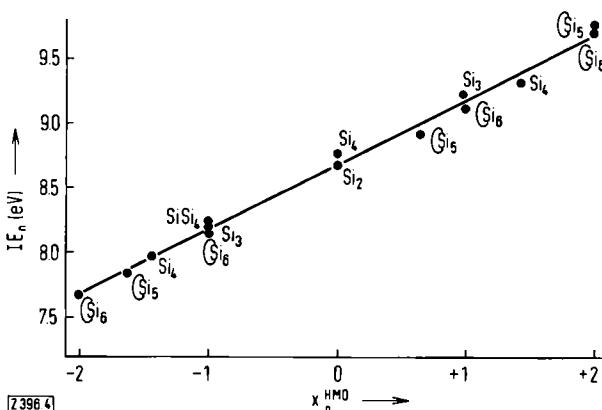


Abb. 4. Korrelation der vertikalen Ionisierungsenergien IE_v (eV) linearer, verzweigter und cyclischer Polysilane mit HMO-Eigenwert-Koeffizienten x_n .

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 Radikal-kationenzustände 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.

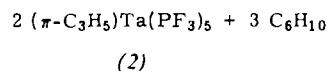
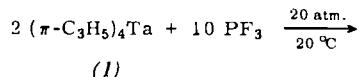
π -Allyl-pentakis(trifluorophosphoran)tantal(0)^[1]

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

Trifluorophosphoran-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 Trifluorophosphoran unter Druck, wobei π -Allyl-pentakis(trifluorophosphoran)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, zerfällt 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 $^1\text{H-NMR}$ -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(trifluorophosphoran)-Komplexe des Rheniums^[6]. Das macht eine verzerrt quadratisch-pyramidal Anordnung der PF_3 -Gruppen wahrscheinlich, wobei die Allylgruppe über der Grundfläche der Pyramide stehen sollte.

Versuche, alle vier Allylgruppen mit Trifluorophosphoran 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 Trifluorophosphoranmetall-Komplexe. – 27. Mitteilung: Th. Kruck, M. Höfeler, 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. Steinrücke, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1966.

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

[5] Herrn Dr. P. Junke danken wir für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -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^[1]

Diels und Wulff^[2] konnten Äthan-thiol an die N=N-Doppelbindung des Azodicarbonsäure-diäthylesters zu 1-Äthansulfenyl-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, Zülpicher Straße 47

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