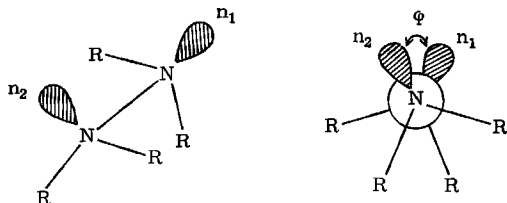


Photoelektronenspektren und Konformation von Hydrazin-Derivaten^[1]

Von Paul Rademacher^[*]

Die Photoelektronen(PE)-Spektroskopie ermöglicht es, die Wechselwirkung von Molekülorbitalen quantitativ zu bestimmen^[2]. Da bei Hydrazin-Derivaten R_2N-NR_2 das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen den beiden einsamen Stickstoff-Elektronenpaaren n_1 und n_2 beträchtlich mit dem Diederwinkel φ zwischen den beiden Molekülhälften NR_2 variieren dürfte, sollte die PE-Spektroskopie einen relativ einfachen Zugang zur Konformation dieser Verbindungen bieten.



Quantenchemische Rechnungen nach dem MINDO/2-Verfahren^[3] zeigten, daß sich die Energie der beiden „lone-pair“-Molekülorbitale, $E(n_+)$ und $E(n_-)$, kontinuierlich mit φ ändert^[4]. Danach liegt n_- bei $\varphi=0^\circ$ um 1.45 eV über n_+ , bei $\varphi=80^\circ$ haben n_- und n_+ gleiche Energie, und bei $\varphi=180^\circ$ liegt n_- um 2.41 eV unter n_+ . Diese Änderung von $\Delta E = E(n_-) - E(n_+)$ mit φ sollte es ermöglichen, bei Hydrazin-Derivaten unterschiedlicher Konformation den Diederwinkel aus den vertikalen Ionisationspotentialen $I_v(n_+)$ und $I_v(n_-)$ zu ermitteln.

Unter Verwendung des Koopmans-Theorems^[5], wonach die Orbitalenergie gleich der negativen vertikalen Ionisierungsenergie ist, wurden die Daten der Tabelle 1^[6] auf folgendem Wege erhalten: Zunächst wurde mit den Verbindungen (1), (11) und (12), für die φ bereits bekannt war, die nach dem MINDO/2-Verfahren berechnete Kurve $\Delta E = f(\varphi)$ geeicht. Aus der neuen Kurve ließ sich für die aufgeführten Moleküle der jeweilige Wert von φ entnehmen, wenn zuvor $I_v(n_+)$ und $I_v(n_-)$ im Photoelektronenspektrum zugeordnet waren. Die Zuordnung wurde durchweg anhand von MINDO/2-Rechnungen getroffen.

Die Ergebnisse für die Verbindungen (2) bis (4) zeigen, daß Methyl- sowie Äthyl-Substituenten die *gauche*-Konformation nur unwesentlich beeinflussen. Dieser Befund ist in Einklang mit schwingungsspektroskopischen Untersu-

chungen an (3)^[9] und Elektronenbeugungs-Messungen an (2)^[10], die für diese Verbindungen die *gauche*-Konformation nahelegten. Bei (5) wird das Hydrazingerüst offensichtlich durch die größeren Substituenten stärker verdrillt.

Die cyclischen Derivate (6) und (7) besitzen ebenfalls die *gauche*-Konformation.

Der Diederwinkel $\varphi=180^\circ$ von 1,1'-Biaziridyl (8) stimmt mit den Ergebnissen von schwingungsspektroskopischen^[11] und Elektronenbeugungs-Untersuchungen^[12] überein, die für das Molekül die zentrosymmetrische *s-trans*-Konformation erbrachten. Das Sechsring-Homologe (9) besitzt dagegen die den offenkettigen Verbindungen (1) bis (4) analoge *gauche*-Konformation.

Bei der bicyclischen Verbindung (10) verhindert offenbar die Abstoßung von n_1 und n_2 , daß das Molekül die Konformation minimaler Ringspannung ($\varphi=0^\circ$) einnimmt. Dies stimmt mit den IR- und Raman-Spektren von (10) überein, die eine Struktur mit C_{2v} -Symmetrie ausschließen.

Die bisherigen Befunde an symmetrischen Verbindungen legen den Schluß nahe, daß sich der Diederwinkel φ und damit die Konformation von Hydrazin-Derivaten aus der Aufspaltung der beiden „lone-pair“-Molekülorbitale mit hoher Genauigkeit bestimmen läßt.

Eingegangen am 18. Januar 1973 [Z 801]

- [1] Photoelektronenspektren von Hydrazinderivaten, 1. Mitteilung.
- [2] Siehe z. B.: P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* 52, 1745 (1969); *Tetrahedron Lett.* 1969, 4025.
- [3] N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3854 (1970).
- [4] Dabei steht $n_+ = (n_1 + n_2)/\sqrt{2}$ für die symmetrische und $n_- = (n_1 - n_2)/\sqrt{2}$ für die antisymmetrische Linearkombination der beiden semilokalisierten einsamen Elektronenpaare n_1 und n_2 .
- [5] T. Koopmans, *Physica I*, 104 (1934); W. G. Richards, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 2, 419 (1969).
- [6] Die PE-Spektren wurden mit dem PS-16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer, Beaconsfield (England), aufgenommen.
- [7] Ein PE-Spektrum geringer Auflösung publizierte D. W. Turner: *Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York 1968, S. 74.
- [8] T. Kasuya u. T. Kojima, *J. Phys. Soc. Jap.* 18, 364 (1963).
- [9] D. C. McKean, *Spectrochim. Acta* 10, 1611 (1957).
- [10] W. Beamer, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 2979 (1948).
- [11] P. Rademacher u. W. Lüttke, *Angew. Chem.* 82, 258 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 245 (1970); P. Rademacher, *Spectrochim. Acta* 28 A, 987 (1972).
- [12] P. Rademacher, *Acta Chem. Scand.* 26, 1981 (1972).

μ -Phosphinodiboran

Von Helmut Hofstötter und Erwin Mayer^[*]

Während μ -Aminodiboran und zahlreiche an Bor oder Stickstoff substituierte Derivate bereits seit langem bekannt sind^[1], wurden die analogen Verbindungen mit Phosphor als Brückenelement noch nicht beschrieben. Pentaboran(9) scheint die einzige Borwasserstoffverbindung zu sein, bei der bisher ein Einbau von Phosphor in eine Brückenposition des Moleküls gelungen ist^[2].

Wir haben gefunden, daß μ -Phosphinodiboran bei der Reaktion von $H_2P(BH_3)_2Na$ mit trockenem HCl in Diäthyläther bei $-96^\circ C$ gebildet wird:

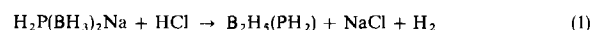


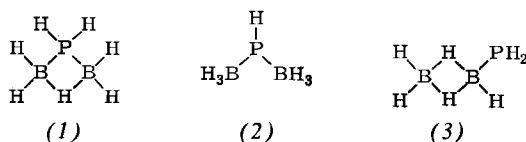
Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale, Orbitalenergiedifferenz und Diederwinkel von Hydrazin-Derivaten.

Verbindung	$I_v(n_-)$ [eV]	$I_v(n_+)$ [eV]	ΔE [eV]	φ [°]
Hydrazin (1) [7]	10.70	10.02	-0.68	90 [8]
1,2-Dimethylhydrazin (2)	9.65	9.02	-0.63	88
Tetramethylhydrazin (3)	8.77	8.38	-0.39	79
1,2-Diäthylhydrazin (4)	9.46	8.88	-0.58	86
1,2-Diisopropylhydrazin (5)	9.91	8.34	-1.57	125
Pyrazolidin (6)	8.85	7.90	-0.95	101
Piperidazin (7)	9.52	8.72	-0.80	95
1,1'-Biaziridyl (8)	11.18	8.65	-2.53	180
1,1'-Bipiperidyl (9)	8.37	8.05	-0.32	77
1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octan (10)	7.90	9.47	+1.57	12
3,4,4,5-Tetramethyl-4H-pyrazol (11)	10.12	11.93	+1.81	0
Acetaldehydazin (12)	11.63	9.11	-2.52	180

[*] Dr. P. Rademacher
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orleans-Ring 23

[*] Univ.-Doz. Dr. E. Mayer und Dr. H. Hofstötter
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
A-6020 Innsbruck, Innrain 52a (Österreich)

Nach der Stöchiometrie dieser Umsetzung sind neben μ -Phosphinodiboran (1) noch zwei weitere Reaktionsprodukte mit der Summenformel B_2PH_7 denkbar, und zwar Bisboranphosphan (2) und τ -Phosphinodiboran (3).



Aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum einer Diäthyläther-Lösung schließen wir jedoch, daß nur Verbindung (1) entsteht (Abb. 1). Die vier Dubletts haben eine Spin-Spin-Kopplungskonstante von 36 Hz, die typisch ist für Systeme mit B—H—B-Brücken^[3]. Das Spektrum kann für μ -Phosphinodiboran interpretiert werden als ein Triplett, das durch das Brücken-H- und durch das P-Atom weiter in Dubletts aufgespalten wird. Die daraus resultierenden, sehr ähnlichen Kopplungskonstanten für die Kopplung von ^{11}B mit dem endständigen Wasserstoff und mit Phosphor erscheinen überraschend, wurden aber auch von Burg et al. bei verschiedenen Phosphinopentaboranen gefunden^[2]. τ -Phosphinodiboran (3) kann ebenfalls als Reaktionsprodukt ausgeschlossen werden, da aufgrund seiner geringeren Symmetrie ein wesentlich komplizierteres ^{11}B -NMR-Spektrum zu erwarten wäre.

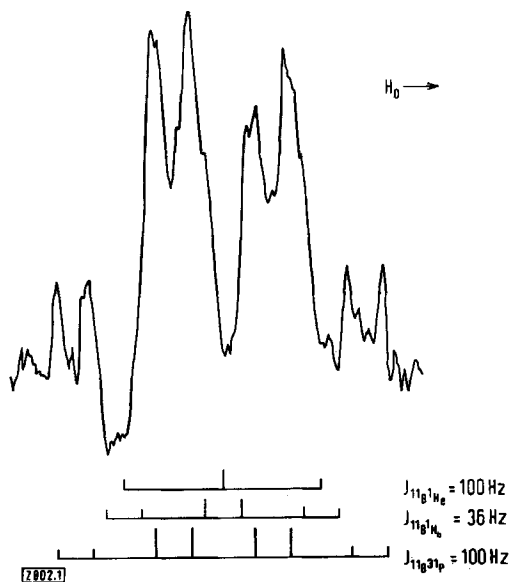
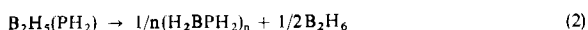


Abb. 1. ^{11}B -NMR-Spektrum (28.8 MHz) von μ -Phosphinodiboran (1) in Diäthyläther bei Raumtemperatur [6].

Verdünnte Lösungen von (1) in Diäthyläther sind unterhalb -20°C beständig. Die Verbindung ist jedoch thermisch wesentlich weniger stabil als μ -Aminodiboran^[4] und kann nicht ohne Zersetzung umkondensiert oder isoliert werden. Bei Abpumpen des Lösungsmittels oder bei längerem Aufbewahren bei Raumtemperatur bilden sich Diboran(6) und ein weißer, amorpher Rückstand, dessen IR-Spektrum bei 2400 cm^{-1} die charakteristischen Absorptionen von B—H- und P—H-Valenzschwingungen zeigt. Nach der Menge an entstehendem Diboran verläuft die Zersetzung vermutlich unter Bildung von polymerem Phosphinoboran:



Arbeitsvorschrift:

Alle Reaktionen sind im Vakuum oder unter Stickstoff durchzuführen. Auf 68 mg $H_2P(BH_3)_2Na$ (0.81 mmol; aus H_3BPH_3 und $NaBH_4$ ^[5]) in 20 ml Diäthyläther werden 90% der stöchiometrischen Menge an HCl (0.73 mmol) bei -196°C zukondensiert. Die bei -96°C beginnende H_2 -Entwicklung ist nach ca. 3 Std. beendet (0.68 mmol = 93%, bezogen auf HCl). Der dabei gebildete Niederschlag wurde bei -96°C abfiltriert und durch Debye-Scherrer-Diagramm als NaCl charakterisiert; sein IR-Spektrum enthielt eine schwache Bande bei 2400 cm^{-1} , was auf einen geringen Anteil an B—H- oder P—H-haltiger Substanz zurückzuführen ist. Aus der Ätherlösung des Borwasserstoff-Produkts (1) spaltet sich oberhalb 0°C langsam B_2H_6 ab; nach 100 Std. bei Raumtemperatur ist die Bildung von B_2H_6 beendet (0.32 mmol = 87%, bezogen auf Gl. (2) sowie HCl). Bei der Zersetzung wurden weder PH_3 noch H_2 gefunden.

Eingegangen am 2. Februar 1973 [Z 802]

[1] H. I. Schlesinger, D. M. Ritter u. A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1296 (1938).

[2] A. B. Burg u. H. Heinen, Inorg. Chem. 7, 1021 (1968); I. B. Misha u. A. B. Burg, ibid. 11, 664 (1972).

[3] G. R. Eaton u. W. N. Lipscomb: NMR Studies of Boron Hydrides and Related Compounds. W. A. Benjamin, Reading, Ma. 1969.

[4] H. I. Schlesinger, D. M. Ritter u. A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2297 (1938).

[5] E. Mayer u. A. W. Laubengayer, Monatsh. Chem. 101, 1138 (1970).

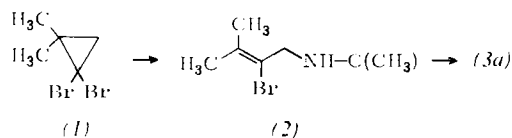
[6] Wir danken Herrn Dr. M. N. S. Hill, University of Newcastle upon Tyne, für die Aufnahme des ^{11}B -NMR-Spektrums.

Die Methylenaziridin-Cyclopropanimin-Valenzisomerisierung^[**]

Von Helmut Quast und Wolfgang Risler^[*]

Im Rahmen unserer Untersuchung der thermischen Reorganisation der Stickstoffanaloge des Methylen cyclopropan^[1,2] berichten wir hier über die Synthese eines an der Doppelbindung substituierten Methylenaziridins und über den ersten Nachweis der wiederholt postulierten^[3] thermischen Methylenaziridin-Cyclopropanimin-Valenzisomerisierung.

C-unsubstituierte Methylenaziridine kennt man schon lange; höher substituierte Vertreter dieser Verbindungsklasse sind noch nicht beschrieben worden^[4]. Aus dem durch längeres Erhitzen von (1) mit tert.-Butylamin auf 150°C ^[5] leicht zugänglichen Bromallylamin (2) (Ausbeute 67–69%, $K_p = 89\text{--}89.5^\circ\text{C}/15\text{ Torr}$) erhielten wir mit $NaNH_2$ in flüssigem NH_3 das Isopropylidenaziridin (3a) (Ausbeute 50–60%, $K_p = 48^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$), dessen Struktur aus Elementaranalyse und spektroskopischen Daten hervorgeht. IR (CCl_4): $3025\text{ (CH}_2\text{)}$, $1792\text{ cm}^{-1}\text{ (C=C)}$. NMR (CCl_4 ,



[*] Doz. Dr. H. Quast und Dipl.-Chem. W. Risler
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Die Ergebnisse sind der Diplomarbeit von W. Risler, Universität Würzburg 1973, entnommen.