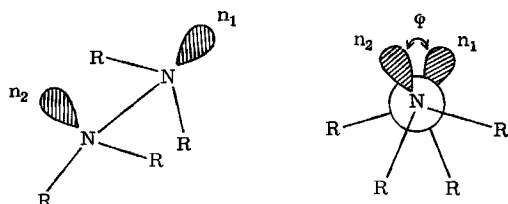


Photoelektronenspektren und Konformation von Hydrazin-Derivaten^[1]

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:

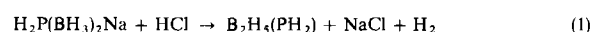


Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale, Orbitalenergiedifferenz und Diederwinkel von Hydrazin-Derivaten.

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)