

Tabelle 1. Aufspaltung  $\Delta\delta$  der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Ringkohlenstoffatome in (1) (ca. 1 M Lösung in  $\text{CDCl}_3$ ; 30°C) [a].

	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	Verbindung (1)	$\text{R}^3$	Signale von $\text{C}^1$ [ppm]	$\text{C}^1$	$\Delta\delta$ [ppm]	$\text{C}^2, \text{C}^6$	$\text{C}^3, \text{C}^5$	$\text{C}^4$
(a)	H	$\text{C}_2\text{H}_5$		$\text{COOCH}_3$	147.6 144.5	3.1	—	—	—	0.3
(b)	H	$\text{CH}_3$		$\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	148.6 145.2 148.9 [b] 145.5	3.4 3.4 [b]	0.4 0.3 [b]	—	—	0.1
(c)	H	$\text{CH}_3$		$\text{COOC}_2\text{H}_5$	147.8 144.7	3.1	0.1	—	—	0.2
(d)	H	—NH— $(\text{CH}_2)_4$ —			146.6 144.4	2.2	0.6	0.5	0.5	0.8
(e)	H	—NH— $\text{CH}(\text{CH}_3)$ — $(\text{CH}_2)_3$ —			146.6 144.5	2.1	0.5	0.5	0.5	0.3
(f)	H	—NH— $(\text{CH}_2)_2$ — $\text{CH}(\text{CH}_3)$ — $\text{CH}_2$ —			146.0 143.8	2.2	0.5	0.3	0.5	0.5
(g)	H	—NH— $(\text{CH}_2)_3$ — $\text{CH}(\text{CH}_3)$ —			147.4 145.0	2.4	0.7	—	—	0.3
(h)	H	—NH— $(\text{CH}_2)_3$ —			148.3 145.5	2.8	0.3	0.3	—	—
(i)	H	— $\overset{\oplus}{\text{NH}_2}$ — $(\text{CH}_2)_3$ — $\text{Cl}^\ominus$			145.0 [c] 144.6	0.4	0.7	0.3	0.3	0.3
(j)	H	$\text{SCH}_3$		$\text{C}_6\text{H}_5$	145.9 144.7	1.2	>0.1 [d]	>0.1 [d]	—	0.1

[a] Die Spektren wurden mit einem CFT-20 Varian-Gerät aufgenommen (8K-Speicher, Genauigkeit: 0.05 ppm).

[b] In Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel (zum Aufbrechen von H-Brückenbindungen: vgl. [6]); Verdünnung der Lösung hat keinen Einfluß auf die Aufspaltung und Lage der Signale.

[c] In Dimethylsulfoxid.

[d] Im Phenyl-Bereich findet man 12 Signale, von denen nur die für  $\text{C}^1$  und  $\text{C}^4$  eindeutig zugeordnet werden können. Die Aufspaltung der Signale von  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^6$  und  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^5$  ist aber in jedem Fall größer als 0.1 ppm, da die Linien um mehr als 0.1 ppm voneinander getrennt sind.

tung um 9 pm kürzer ist als die As—As-Einfachbindung in  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{PhHAs}\}_2\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  (246 pm)<sup>[5]</sup>.

Ein eingegangen am 30. Dezember 1975 [Z 388]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_9]$ : 15616-67-8 /  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$ : 696-28-6 /  $(\text{OC})_5\text{CrAs}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Li}_2$ : 55590-59-5 /  $\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{AsCr}(\text{CO})_5$ : 58448-94-5 /  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ : 58448-95-6.

[1] G. Huttner u. H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 454 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 433 (1975).

[2] G. Huttner u. H.-G. Schmid, noch unveröffentlicht.

[3] 1157 Diffraktometer-Daten („Syntex P21“); Lösung mit „Syntex XTL“ ( $\text{R}_1=0.06$ ).

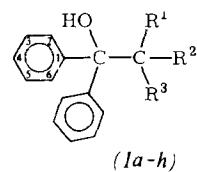
[4] P. S. Elmes, P. Leverett u. B. O. West, Chem. Commun. 1971, 747.

[5] G. Huttner, H.-G. Schmid u. H. Lorenz, unveröffentlicht.

## Die magnetische Nichtäquivalenz der C-Atome prochiraler Diphenylmethylgruppen in der $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Von Hans Otto Kalinowski, Bernd Renger und Dieter Seebach<sup>[\*]</sup>

Die in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zum Ausdruck kommende magnetische Nichtäquivalenz diastereotoper Gruppen hat sich als nützlich zur Aufklärung von stereochemischen Problemen erwiesen<sup>[1]</sup>. In der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie sind in dieser Hinsicht bisher nur wenige Untersuchungen bekannt<sup>[2-4]</sup>. Wir berichten hier über die magnetische Nichtäquivalenz der C-Atome diastereotoper Phenylgruppen in tertiären Alkoholen des Typs (1)<sup>[5]</sup>.



[\*] Dr. H. O. Kalinowski, Dipl.-Chem. B. Renger und Prof. Dr. D. Seebach  
Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, 6300 Gießen

Tabelle 1 zeigt die Aufspaltung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Phenylkohlenstoffatome dieser Verbindungen. Die relativ große Signalaufspaltung für die Ring-C<sup>1</sup>-Atome (Ausnahme (1i)) ist nicht überraschend, da diese Atome dem Chiralitätszentrum am nächsten sind; die Größe der Aufspaltung ist innerhalb der Verbindungsklassen (1a-c) und (1d-h) praktisch konstant. Die größten Effekte beobachtet man bei den carbonylhaltigen Verbindungen (1a-c), in denen stärkere Wasserstoffbrückenbindungen für die Bevorzugung eines Konformers verantwortlich sein können (s. Tabelle 1, [b]). Vergleicht man die Aufspaltungen der Signale der Atome C<sup>2</sup> und C<sup>6</sup>, C<sup>3</sup> und C<sup>5</sup> sowie C<sup>4</sup>, so erkennt man, daß sie zwar – mit Ausnahme von (1i) – deutlich kleiner sind als für C<sup>1</sup>, daß sie aber nicht mit zunehmendem Abstand vom Chiralitätszentrum abnehmen, wie dies in der Literatur beschrieben ist<sup>[1, 2]</sup>. Vielmehr alterniert die Größe der Aufspaltung oder sie ist (in einem Fall) sogar nur für das Atom C<sup>4</sup> beobachtbar. Eine Erklärung für diesen Befund kann noch nicht gegeben werden. Es scheint zwar eine Beziehung zwischen der Größe der Signalaufspaltung (Verbindung (1b, c, f, g)) und der des induktiven und mesomeren Substituenteneinflusses bei aromatischen Verbindungen zu bestehen – die C-Atome in Stellung 3 und 5 werden am wenigsten beeinflußt –, doch erscheint diese Erklärung angesichts der Ähnlichkeit der Verbindungen nicht befriedigend.

Ein eingegangen am 23. Dezember 1975,  
in veränderter Form am 9. Januar 1976 [Z 390]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 58473-61-3 / (1b): 20428-72-2 / (1c): 58473-62-4 /  
(1d): 467-60-7 / (1e): 58473-63-5 / (1f): 58473-64-6 /  
(1g): 58473-65-7 / (1j): 52791-94-3.

[1] W. B. Jennings, Chem. Rev. 75, 307 (1975).

[2] J. I. Kroschwitz, M. Winokur, H. J. Reich u. J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 91, 5927 (1969).

[3] J. Dabrowski et al., Org. Magn. Reson. 4, 131, 137, 443 (1973); 5, 483 (1973); D. Dodrell u. N. V. Riggs, Aust. J. Chem. 25, 2715 (1972).

[4] P. E. Rakita u. R. Wright, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 47 (1975), berichten erstmalig über die magnetische Nichtäquivalenz diastereotoper Phenylgruppen in einer Diphenylsilylverbindung.

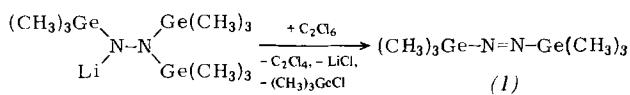
- [5] Die Verbindungen (1a-c) wurden am hiesigen Institut im Rahmen der geplanten Dissertation von *W. Langer* präpariert. – (1d-g): *B. Renger*, geplante Dissertation; *D. Seebach* u. *D. Enders*, *Angew. Chem. 87*, 1 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14*, 15 (1975). – (1h, 1i): *D. Enders*, *R. Pieter*, *B. Renger* u. *D. Seebach*, *Org. Synth.*, im Druck. – (1j): *D. Seebach* u. *K. H. Geiß*, *Angew. Chem. 86*, 202 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13*, 202 (1974). – Von allen Verbindungen liegen befriedigende Elementaranalysen und spektroskopische Daten vor. – Andere  $\alpha$ -substituierte Diphenylmethane, die kein Chiralitätszentrum im Molekül enthalten, zeigten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum keine Signalaufspaltung für die geminalen Phenylgruppen.
- [6] *H. Kessler* u. *M. Branik*, *Tetrahedron 30*, 781 (1974).

### Bis(trimethylgermyl)diimin<sup>[1]</sup>

Von *Nils Wiberg*, *Sham Kumar Vasishth* und *Gerd Fischer*<sup>[\*]</sup>

Den Bis(alkyl)diiminen (Azoalkanen) entsprechende Bis(silyl)diimine (Azosilane) sind seit einigen Jahren bekannt<sup>[2]</sup>. Bisher blieben jedoch alle Versuche zur Synthese der höheren Homologen des Typs  $\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$  ( $\text{X}=\text{GeR}_3$ ,  $\text{SnR}_3$  oder  $\text{PbR}_3$ ) vergeblich<sup>[3]</sup>.

Auch die Übertragung der zu Bis(trimethylsilyl)diimin führenden Oxidation von *N*-Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid<sup>[2]</sup> auf die Darstellung von Bis(trimethylgermyl)diimin (1) scheiterte zunächst, da das Germylhydrazid nicht zu (1), sondern darüberhinaus zu Stickstoff oxidiert wurde. Mit Hexachlorethan haben wir aber nun ein Oxidationsmittel gefunden, das nach



erstmals das extrem oxidationsempfindliche Azogerman (1) zugänglich machte. (Die Darstellung eines – wohl noch oxidationsempfindlicheren – Azostannans sollte hiernach präparativ sehr schwierig sein.)

Das blaue, bei  $-45^\circ\text{C}$  im Hochvakuum ( $10^{-4}$  Torr) sublimierbare Diiminderivat (1) zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäß ein einziges Signal ( $\delta=21.8\text{ Hz}$ , TMS int., in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Die zur Ionisierung des höchsten besetzten  $n_+$ -Orbitals der freien Stickstoffelektronenpaare erforderliche Energie beträgt nach massenspektrometrischen Untersuchungen nur

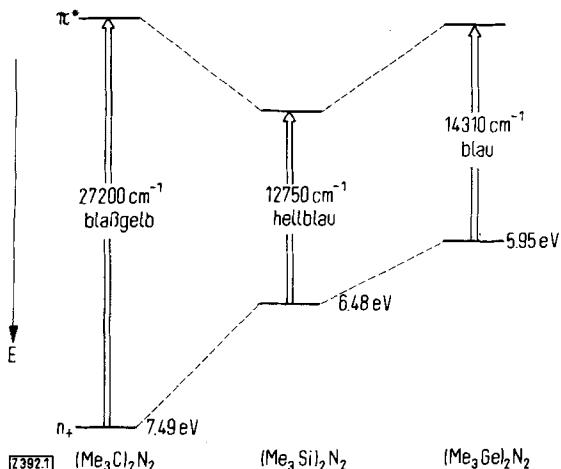


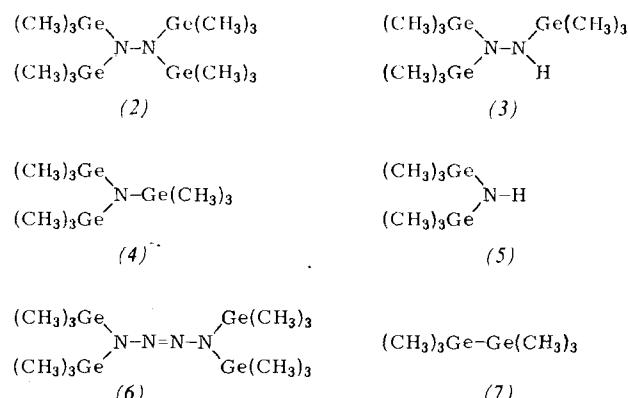
Abb. 1. Ionisierungsenergien des  $n_+$ -Orbitals und Wellenzahlen des farbgebenden Elektronenübergangs zwischen oberstem besetzten  $n_+$ - und unterstem unbesetzten  $\pi^*$ -Orbital von Diiminen  $(\text{CH}_3)_3\text{E}-\text{N}=\text{N}-\text{E}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{E}=\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ).

[\*] Prof. Dr. N. Wiberg und Dipl.-Chem. G. Fischer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, 8000 München 2

Doz. Dr. S. K. Vasishth  
Department of Chemistry, Panjab University, E-1/78 Sector-14  
Chandigarh-160014 (Indien)

$5.95 \pm 0.05\text{ eV}$ ; sie ist somit kleiner als die Ionisierungsenergie des Bis(trimethylsilyl)- und wesentlich kleiner als die des Bis(trimethylmethyl)diimins (vgl. Abb. 1). Das Absorptionsmaximum für den farbgebenden  $n_+ \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang von (1) liegt hingegen mit  $14310\text{ cm}^{-1}$  zwischen den entsprechenden Absorptionsmaxima der Kohlenstoff- und Siliciumverbindung. Dieser Befund lässt sich in vereinfachender Weise durch induktive und – hauptsächlich das  $\pi^*$ -Orbital beeinflussende – mesomere Effekte der Substituenten an der Azogruppe erklären<sup>[4]</sup>.

Das hydrolyse- und extrem sauerstoffempfindliche<sup>[5]</sup> Azogerman (1) ist thermisch ähnlich instabil wie das entsprechende Azosilan (Thermolyse ab ca.  $-35^\circ\text{C}$ ). Es zersetzt sich bei niedrigen Temperaturen ( $< -20^\circ\text{C}$ ) analog  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ <sup>[6a]</sup> und  $\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{GeMe}_3$ <sup>[6b]</sup> praktisch ausschließlich unter Disproportionierung in Stickstoff und – auch auf anderem Wege zugängliches<sup>[7]</sup> – Tetrakis(trimethylgermyl)hydrazin (2). Bei höheren Temperaturen bilden sich in zunehmendem Maße auch (3)–(6) sowie Hexamethyldigerman (7)<sup>[8]</sup>.



Die Produktausbeuten der Thermolyse von (1) bei  $80^\circ\text{C}$  in Pentan betragen beispielsweise (in Klammern zum Vergleich die Werte für die entsprechende Verbindung mit Si anstelle von Ge): 50 (20) % (2), 10 (25) % (3), 10 (25) % (4),  $< 1$  (10) % (5), 20 (20) % (6), 10 (0) % (7).

#### Arbeitsvorschrift:

Zu 10.0 mmol *N*-Lithium-tris(trimethylgermyl)hydrazid<sup>[7]</sup> in 100 ml Diethylether tropft man bei  $-70^\circ\text{C}$  während 1 h unter Röhren 6.0 mmol Hexachlorethan in 50 ml Ether. Nach einer Reaktionszeit von 1 h zieht man das Lösungsmittel und Trimethylgermylchlorid im Temperaturbereich von  $-70$  bis  $-50^\circ\text{C}$  möglichst rasch ab und kondensiert das zwischen  $-45$  und  $-35^\circ\text{C}$  bei  $10^{-4}$  Torr flüchtige (1) in eine auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlte Falle (Tetrachlorethen wird unter diesen Bedingungen nicht zurückgehalten). Die Wiederholung dieser Kondensation ergibt ca. 2.0 mmol reines (1). Alle Operationen müssen unter rigorosem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt werden!

Eingegangen am 29. Dezember 1975 [Z 392]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 58485-86-2 / (2): 34478-38-1 / (3): 34478-49-4 /  
(4): 13361-68-7 / (5): 41990-70-9 / (6): 58485-87-3 /  
(7): 993-52-2 /  $(\text{CH}_3)_3\text{CN}=\text{N}(\text{CH}_3)_3$ : 927-83-3 /  
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{N}(\text{CH}_3)_3$ : 13436-03-8 /  
*N*-Lithium-tris(trimethylgermyl)hydrazid: 58485-88-4 /  
Hexachlorethan: 67-72-1.

- [1] 19. Mitteilung über das Diimin und seine Derivate. Diese Arbeit wurde durch ein Alexander-von-Humboldt-Stipendium für S. K. V. unterstützt.  
– 18. Mitteilung: [4]. Zugleich 37. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. – 36. Mitteilung: [3c].  
[2] N. Wiberg, W.-Ch. Joo u. W. Uhlenbrock, *Angew. Chem. 80*, 661 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7*, 640 (1968); N. Wiberg, *ibid. 83*, 379 (1971) bzw. *10*, 374 (1971).