

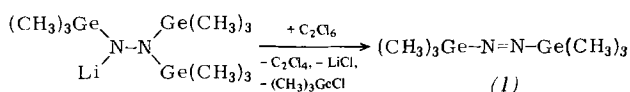
- [5] Die Verbindungen (1a–c) wurden am hiesigen Institut im Rahmen der geplanten Dissertation von W. Langer präpariert. – (1d–g): B. Renger, geplante Dissertation; D. Seebach u. D. Enders, Angew. Chem. 87, 1 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 15 (1975). – (1h, 1i): D. Enders, R. Pieter, B. Renger 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 α -substituierte Diphenylmethanole, die kein Chiralitätszentrum im Molekül enthalten, zeigten im ^{13}C -NMR-Spektrum keine Signalaufspaltung für die geminalen Phenylgruppen.
- [6] H. Kessler u. M. Branik, Tetrahedron 30, 781 (1974).

Bis(trimethylgermyl)diimin^[1]

Von Nils Wiberg, Sham Kumar Vasist und Gerd Fischer^[*]

Den Bis(alkyl)diimin (Azoalkanen) entsprechende Bis(silyl)diimine (Azosilane) sind seit einigen Jahren bekannt^[2]. Bisher blieben jedoch alle Versuche zur Synthese der höheren Homologen des Typs $\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{GeR}_3$, SnR_3 oder PbR_3) vergeblich^[3].

Auch die Übertragung der zu Bis(trimethylsilyl)diimin führenden Oxidation von *N*-Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid^[2] auf die Darstellung von Bis(trimethylgermyl)diimin (1) scheiterte zunächst, da das Germlyhydrazid 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°C im Hochvakuum (10^{-4} Torr) sublimierbare Diiminderivat (1) zeigt im ^1H -NMR-Spektrum erwartungsgemäß ein einziges Signal ($\delta = -21.8\text{ Hz}$, TMS int., in C_6H_6). Die zur Ionisierung des höchsten besetzten n_+ -Orbitals der freien Stickstoffelektronenpaare erforderliche Energie beträgt nach massenspektrometrischen Untersuchungen nur

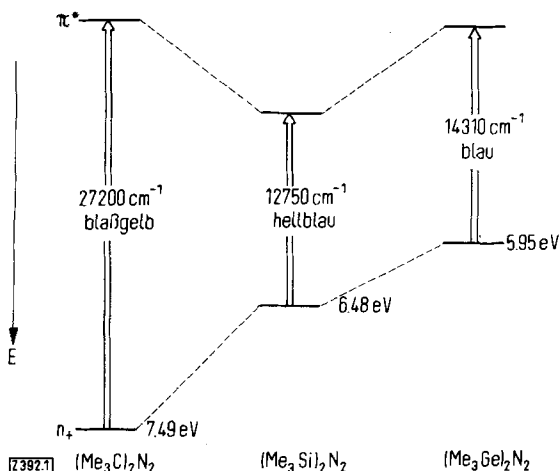
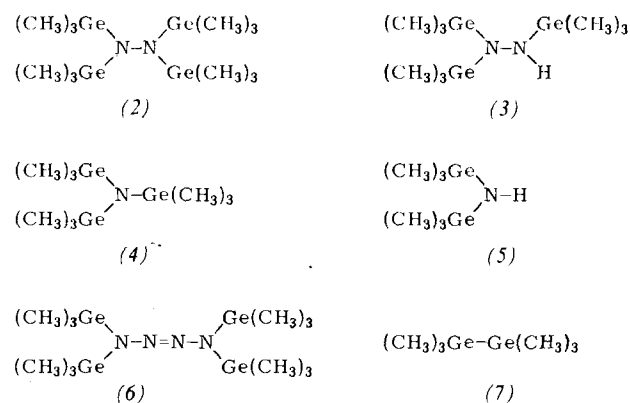


Abb. 1. Ionisierungsenergien des n_+ -Orbitals und Wellenzahlen des farbbegebenden Elektronenübergangs zwischen oberstem besetzten n_+ - und unterstem unbesetzten π^* -Orbital von Diiminen $(\text{CH}_3)_3\text{E}-\text{N}=\text{N}-\text{E}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{E}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$).

[*] Prof. Dr. N. Wiberg und Dipl.-Chem. G. Fischer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, 8000 München 2
Doz. Dr. S. K. Vasist
Department of Chemistry, Panjab University, E-I/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 farbbegebenden $n_+ \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang von (1) liegt hingegen mit 14310 cm^{-1} zwischen den entsprechenden Absorptionsmaxima der Kohlenstoff- und Siliciumverbindung. Dieser Befund läßt sich in vereinfachender Weise durch induktive und – hauptsächlich das π^* -Orbital beeinflussende – mesomere Effekte der Substituenten an der Azogruppe erklären^[4].

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



Die Produktausbeuten der Thermolyse von (1) bei 80°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^[7] in 100 ml Diethylether tropft man bei -70°C während 1 h unter Rühren 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°C möglichst rasch ab und kondensiert das zwischen -45 und -35°C bei 10^{-4} Torr flüchtige (1) in eine auf -60°C gekühlte Falle (Tetrachlorethan 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 / $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}=\text{N})(\text{CH}_3)_3$: 927-83-3 /
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{N}=\text{N})(\text{CH}_3)_3$: 13436-03-8 /
N-Lithium-tris(trimethylgermyl)hydrazid: 58485-88-4 /
Hexachlorethan: 67-72-1.

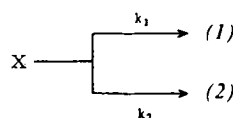
- [1] 19. Mitteilung über das Diimin und seine Derivate. Diese Arbeit wurde durch ein Alexander-von-Humboldt-Stipendium für S. K. V. unterstützt. – 18. Mitteilung: [4]. Zugleich 37. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. – 36. Mitteilung: [3c].
- [2] N. Wiberg, W.-Ch. 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).

- [3] Azoverbindungen des Typs $X-N=N-Y$ sind jedoch bekannt:
a) $X=CR_3$, $Y=SiR_3$: U. Wannagat u. C. Krüger, Z. Anorg. Allg. Chem. 326, 288 (1964); b) $X=CR_3$, $Y=GeR_3$: N. Wiberg u. M. Veith, Chem. Ber. 104, 3191 (1971); c) $X=SiR_3$, $Y=GeR_3$: N. Wiberg, S. K. Vasish, G. Fischer u. E. Weinberg, ibid. 109, 710 (1976).
[4] H. Bock, K. Wittel, M. Veith u. N. Wiberg, J. Am. Chem. Soc. 98, 109 (1976). – So ist die fargebende Absorption eines Azostannans bei höheren Wellenzahlen als im Falle von (1) zu erwarten.
[5] Bildung von $Me_3Ge-O-O-GeMe_3$.
[6] a) N. Wiberg u. W. Uhlenbrock, J. Organometal. Chem. 70, 239, 249 (1974); b) aus dem Diiminderivat entsteht neben Stickstoff nur das asymmetrische Hydrazinderivat $(Me_3Si)_2N-N(GeMe_3)_2$.
[7] N. Wiberg u. M. Veith, Chem. Ber. 104, 3176 (1971).
[8] Hexamethylazostannan sollte daher bereits bevorzugt in Stickstoff und Hexamethyldistannan zerfallen.

Anwendung des Isolektivitätsprinzips zur Unterscheidung kationischer π - und σ -Komplexe^[**]

Von Bernd Giese und Joachim Stellmach^[*]

Die Anwendung des kinetischen Selektivitätsprinzips, die eine Beziehung zwischen den Konkurrenzkonstanten κ und den Strukturen von Zwischenstufen X postuliert, wird in zunehmendem Maße kritisiert^[1]. Kürzlich konnten wir zeigen, daß die Unterschiede der Aktivierungsenthalpien $\Delta H_2^\ddagger - \Delta H_1^\ddagger$, die aus der Temperaturabhängigkeit von κ bestimmt werden, viel geeignetere Meßgrößen zur Beschreibung von Zwischenstufen sind^[2].



$$\kappa = k_1/k_2$$

$$\lg \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Delta H_2^\ddagger - \Delta H_1^\ddagger}{2.303 \cdot R \cdot T} - \frac{\Delta S_2^\ddagger - \Delta S_1^\ddagger}{2.303 \cdot R}$$

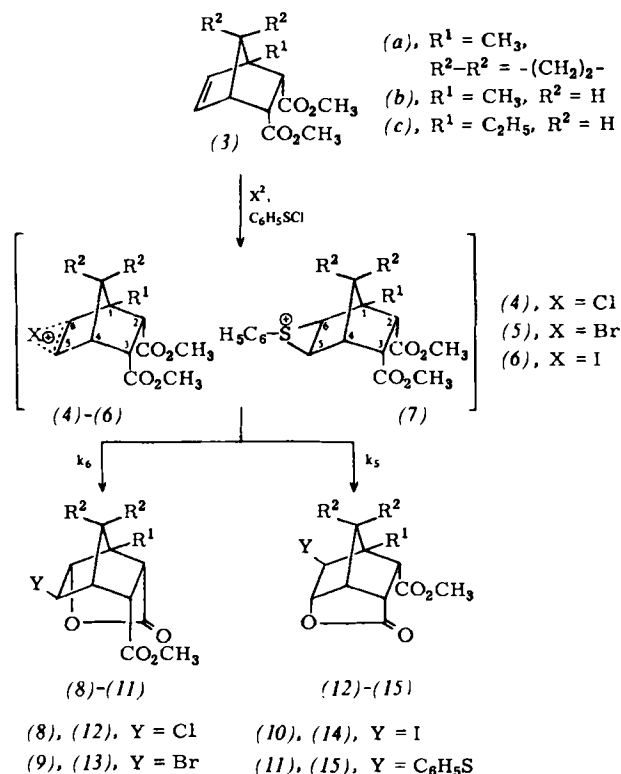
Dabei haben wir die isoselektive Beziehung (a) als neues Kriterium zur Unterscheidung von Zwischenstufen abgeleitet^[2].

$$\delta(\Delta H_2^\ddagger - \Delta H_1^\ddagger) = T_{is} \cdot \delta(\Delta S_2^\ddagger - \Delta S_1^\ddagger) \quad (a)$$

Die Indices 1 und 2 stehen für die konkurrierenden Abfangreaktionen von X zu den Verbindungen (1) bzw. (2); δ gibt an, daß nur die Änderungen der Aktivierungsparameter in Beziehung gesetzt werden, die bei struktureller Variation von X auftreten.

Eine erste Anwendung des Isolektivitätsprinzips auf radikalische Halogenabstraktionen ermöglichte die Unterscheidung von π - und σ -Radikalen^[2]. Um die allgemeine Bedeutung und Brauchbarkeit der Gleichung (a) zu prüfen, haben wir sie jetzt auf ionische Zwischenstufen angewendet, die bei der elektrophilen Anlagerung an Olefine auftreten. Wir haben kürzlich geschlossen, daß bei der Addition von Halogenen und Benzolsulfonylchlorid an Norbornendicarbonsäureester (3) intermediär die π -Komplexe (4) bis (6), d. h. verbrückte Ionen mit Elektronenmangelbindungen, bzw. σ -Komplexe (7), d. h. verbrückte Onium-Ionen ohne Elektronenmangelbindungen, entstehen^[3, 4]. Durch intramolekularen *endo*-Angriff der Estergruppen an den Kohlenstoff-Atomen C-6 und C-5 bilden sich die Lactonester (8) bis (15). Die Isomenverhältnisse (8)/(12) bis (11)/(15) entsprechen den Selektivitäts-

werten k_6/k_5 , weil die Isomerengemische in kinetisch kontrollierten Reaktionen entstehen^[5].



Gemäß Gleichung (b), die durch Subtraktion zweier Eyring-Beziehungen erhalten wird, liefert die Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte k_6/k_5 die Unterschiede der Aktivierungsenthalpien $\Delta H_5^\ddagger - \Delta H_6^\ddagger$ und der Aktivierungsentropien $\Delta S_5^\ddagger - \Delta S_6^\ddagger$ für den konkurrierenden *endo*-Angriff an C-5 und C-6 der Zwischenstufen (4) bis (7).

$$\lg \frac{k_6}{k_5} = \frac{\Delta H_5^\ddagger - \Delta H_6^\ddagger}{2.303 \cdot R \cdot T} - \frac{\Delta S_5^\ddagger - \Delta S_6^\ddagger}{2.303 \cdot R} \quad (b)$$

Die in Chloroform von -60 bis $+60^\circ C$ durchgeführten Messungen sind mit einem mittleren Fehler von $\pm 10\%$ in den Aktivierungsenthalpien und von $\pm 0.3 \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$ in den Aktivierungsentropien behaftet^[6].

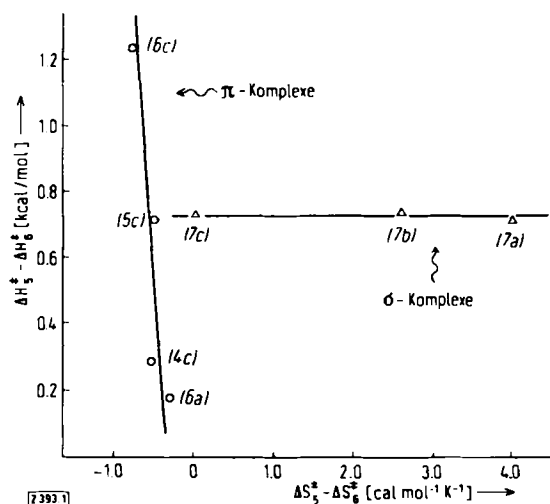


Abb. 1. Beziehung zwischen den Aktivierungsparametern für den konkurrierenden Esterangriff an C-5 und C-6 der Zwischenstufen (4) bis (7) in Chloroform.

[*] Dr. B. Giese und Dipl.-Chem. J. Stellmach
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, 7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.