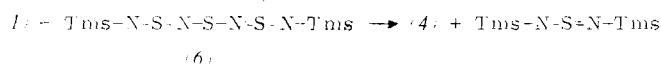


Substanz in Isopropanol erreichen. Neben Isopropylsilyl ether entsteht dabei eine blauviolette Verbindung (5) der Zusammensetzung $C_6H_{20}N_5PS_2Si_2$. Dieses in zahlreichen Lösungsmitteln gut lösliche Produkt kristallisiert aus n-Pentan in dunkelblau-violetten, metallisierenden Nadeln vom $F_p = 104^\circ C$, die $KMnO_4$ -Kristallen zum Verwechseln ähnlich sehen.

Für den Reaktionsablauf und die Strukturen der Verbindungen (3), (4) und (5) diskutieren wir zwei Vorschläge, zwischen denen noch nicht entschieden werden kann und die sich durch die Annahme einer 1,2- oder 1,4-Cycloaddition am S_4N_4 unterscheiden. Im Falle der 1,2-Cycloaddition liegen im tricyclischen Diaddukt (3a) zwei Vierringe neben dem Achtring des S_4N_4 vor, während nach 1,4-Addition – wie sie kürzlich bei der Umsetzung von S_4N_4 mit Chlorsulfonylisocyanat beobachtet wurde^[4] – die P–N-Bindungen von zwei Molekülen (1) mit (2) so verknüpft sind, daß ein Tricyclus (3b) aus einem Achtring und zwei Sechsringen vorliegt. Das Diaddukt (3) läßt sich zwar mit schlechter Ausbeute isolieren, ist aber wenig beständig und zerfällt symmetrisch in die braunrote Substanz (4) mit der halben Molmasse, für die Struktur (4a) oder (4b) in Betracht kommt. Diese Verbindung, die mit guter Ausbeute auch durch Erhitzen von (1) mit N,N' -Bis(trimethylsilyl)trischwefeltetranitrid (6)^[5] nach



erhalten werden kann, ist unter Feuchtigkeitsausschluß stabil. Mit protonenaktiven Stoffen erfolgt Protonierung an zwei Stickstoffatomen und Abspaltung von zwei Trimethylsilylgruppen. Bei dieser mit der eindrucksvollen Farbvertiefung verbundenen Reaktion findet nach NMR-Untersuchungen gleichzeitig ein Protonenplatzwechsel statt. Ob der dunkelblauen Verbindung (5) die Vierring- (5a) oder Sechsring-Struktur (5b) zukommt, läßt sich anhand der 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten nicht entscheiden.

Beide Strukturvorschläge (5a) und (5b) stützen sich auf Elementaranalysen und Molmassebestimmungen. Sie sind auch mit der übersichtlichen Bildungsweise und den NMR-Befunden in Einklang. Erwartungsgemäß enthalten die ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen (3), (4) und (5) (in C_6H_6) jeweils nur ein Singulett bei $\delta = +6.0$, $+25.1$ bzw. -1.5 ppm; im Spektrum von (3) taucht aufgrund des leichten Zerfalls von (3) in (4) zusätzlich dessen Signal bei $+25.1$ ppm auf. Die Signale der Silylprotonen (in C_6D_6) haben folgende Lagen: (3): $\delta = -0.43$ und -0.52 ppm im Verhältnis 3:1; (4): $\delta = -0.32$ und -0.39 ppm im Verhältnis 3:1; (5): $\delta = -0.15$ ppm, ein breites Signal bei $\delta = -2.5$ ppm ist den NH-Protonen zuzuordnen.

Aufschlußreich sind die ^{13}C -NMR-Spektren (in C_6D_6). Das bei 22.6 MHz aufgenommene Spektrum von (4) zeigt drei Signale bei $\delta = -2.8$ (s), -3.7 (d, $^3J_{PNSiC} = 4$ Hz) und -4.7 ppm (s), deren Intensitäten sich wie 1:1:2 verhalten. Bei 15.1 MHz erscheint das Signal bei $\delta = -3.7$ ppm ebenfalls als Dublett mit der gleichen Kopplungskonstante. Die Kopplung erfolgt vom C-Atom der Silyliminogruppe zum P-Atom. Sie tritt auch bei (1) auf. Bei der mit der Alkoholyse von (4) verbundenen Protonierung zu (5) wird die ringexterne Silyliminogruppe in eine Silylaminogruppe umgewandelt. Damit verschwindet auch die Kopplung. Bei PN-Verbindungen werden Kopplungen zu weiter entfernten Atomen vorzugsweise bei Doppelbindungssystemen beobachtet, über Einfachbindungen sind sie sehr viel schwächer.

(5) zeigt im ^{13}C -Spektrum bei 22.6 MHz nur ein Singulett bei $\delta = -1.2$ ppm. Die intensive dunkelblau-violette Farbe von (5) ($\lambda_{\text{Isooctan}}^{\text{max}} = 570$ nm, $\epsilon_{\text{max}} = 1070 \cdot 10^3$ cm² mol⁻¹) ließe sich vielleicht am besten mit der endständigen – unseres Wissens

bisher nur einmal beobachteten^[6] – Thionitrosogruppe erklären. Ungewöhnlich und wenig wahrscheinlich an dieser Struktur (5a) ist aber auch die Annahme von zwei Doppelbindungen im Vierring, da π - π -Doppelbindungen eine Aufweitung der Bindungswinkel an P und S bewirken. Wir halten es daher für wahrscheinlicher, daß sich im Falle einer 1,2-Cycloaddition der gespannte Ring öffnet und eine offenkettige Struktur wie (5c) entsteht. Gegen (5a) spricht schließlich der Befund, daß im Massenspektrum von (5) das Molekülsignal als Basislinie erscheint, woraus auf eine erstaunliche Stabilität von (5) zu schließen ist.

Eine Klärung der Struktur- und Bindungsverhältnisse soll eine in Angriff genommene Röntgen-Strukturanalyse bringen.

Arbeitsvorschrift:

7.32 g (20.0 mmol) (1) werden in 60 ml n-Pentan gelöst und unter Rühren mit 1.84 g (10 mmol) S_4N_4 vereinigt.

a) Nach 6 h filtriert man das entstandene (3) ab [Ausbeute ca. 38 %, $F_p = 140^\circ C$ (Zers.)], engt das Filtrat ein und destilliert (4) im Vakuum (Ausbeute 49 %, $K_p = 113^\circ C/10^{-3}$ Torr).

b) Nach 6 h gibt man 10 ml Isopropanol hinzu, rührt 3 h und engt im Vakuum vollständig ein. Der Rückstand wird zweimal in 50 ml n-Pentan aufgenommen, heiß filtriert und das Filtrat auf $-78^\circ C$ abgekühlt, wobei (5) auskristallisiert (Ausbeute 37 %, $F_p = 104^\circ C$).

Eingegangen am 18. August 1976 [Z 535]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52111-28-1; (2): 39586-10-2; (3a): 60363-68-0; (3b): 60363-69-1; (4a): 60363-70-4; (4b): 60363-71-5; (5a): 60363-72-6; (5b): 60363-73-7; ^{31}P : 7723-14-0; ^{13}C : 14762-74-4.

- [1] 75. Mitteilung zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. – 74. Mitteilung: R. Appel u. M. Halstenberg, J. Organomet. Chem. 116, C 13 (1976).
- [2] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 585 (1973); O. J. Scherer u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974).
- [3] R. Appel u. M. Halstenberg, Angew. Chem. 87, 810, 810 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 768, 769 (1975). – Ähnlich wie Schwefelimide reagieren Schwefeldiimide mit (1): R. Appel u. M. Halstenberg, unveröffentlicht.
- [4] R. Appel, M. Montenarh u. I. Ruppert, Chem. Ber. 108, 582 (1975).
- [5] W. Lidy, W. Sundermeyer u. W. Verbeek, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 228 (1974).
- [6] W. J. Middleton, J. Am. Chem. Soc. 88, 3842 (1966).

Elektronenstruktur von Tri-tert-butylcyclopropenyl^[1]

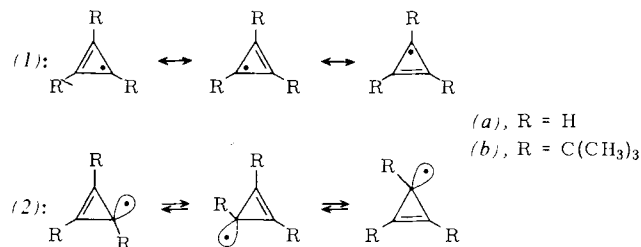
Von Kurt Schreiner und Armin Berndt^[*]

Quantenmechanisch ergibt sich für die Elektronenstruktur des Cyclopropenyl-Radikals je nach Rechenverfahren aromatischer, antiaromatischer oder σ -Charakter^[2]. Durch Belichtung von Di-tert-butylperoxid in Cyclopropan wurde ein Radikal erhalten^[3], dessen g-Faktor mit 2.0061 außerhalb des für Kohlenstoff-Radikale ohne Heteroatome charakteristischen Bereichs (2.0025 ± 0.0005) liegt. Selbst wenn es sich um das gewünschte Cyclopropenyl-Radikal handeln sollte, könnte anhand der gefundenen Protonen-Kopplungskonstante $a^H = 13.5$ G für drei äquivalente Protonen nicht zwischen den Strukturen (1a) (aromatisches π -Radikal) und (2a) (rasches Gleichgewicht energetisch äquivalenter σ -Radikale) entschieden werden, da für beide Radikale a^H -Werte von ca. 10 G zu erwarten sind^[4].

Eindeutig lassen sich π - und σ -Radikale anhand ihrer ^{13}C -ESR-Kopplungskonstanten unterscheiden, da der endliche s-

[*] Prof. Dr. A. Berndt und Dr. K. Schreiner
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

Charakter des Orbitals des ungepaarten Elektrons in σ -Radikalen über direkten Fermi-Kontakt zu vergleichsweise großen a^C -Werten führt. Nimmt man an, daß die Ring-C-Atome eines



σ -Cyclopropenyl-Radikals in erster Näherung ähnliche ^{13}C -Kopplungskonstanten wie die vergleichbaren C-Atome der σ -Radikale Vinyl ($a^C_2 = 107.57$, $a^C_3 = -8.55$ G)^[6] oder 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl ($a^C_2 = 122.5$, $a^C_{ortho} = -6.16$ G)^[7] haben, so läßt sich für die Ring-C-Atome von (2) durch gewogene Mittelung (rasches Gleichgewicht) ein a^C -Wert von 30 bis 37 G vorausberechnen. Hingegen ergibt sich für die Ring-C-Atome von (1) nach der Karplus-Fraenkel-Beziehung^[8] ein a^C -Wert von nur etwa 4 G.

An Proben natürlicher Isotopenhäufigkeit sind ^{13}C -ESR-Kopplungskonstanten bequem bei durch sterische Hinderung kinetisch stabilisierten Radikalen zugänglich. Wir haben daher Tri-*tert*-butylcyclopropen in der ESR-Meßzelle mit photochemisch erzeugten *tert*-Butoxyl-Radikalen umgesetzt. Abbildung 1 zeigt das bei +55°C in Benzol erhaltene ESR-Spektrum (Singulett) zusammen mit den bei höherer Verstärkung auftretenden ^{13}C -Satelliten-Signalen. Der g-Faktor von 2.0026 beweist zusammen mit Zahl und relativen Intensitäten der Satellitensignale die Konstitution eines Tri-*tert*-butylcyclopropenyl-Radikals der Elektronenstruktur (1b) oder (2b). Die Kopplungskonstante $a^C = 2.5$ G muß aufgrund der Intensität der Signale den neun Methyl-C-Atomen zugeordnet werden; $a^C = 5.0$ G und $a^C = 30.0$ G gehören sodann zu den quartären C-Atomen der *tert*-Butylgruppen bzw. zu den Ring-C-Atomen.

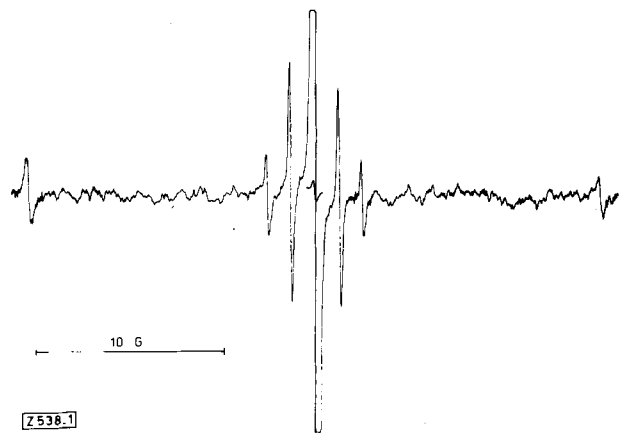


Abb. 1. ESR-Spektrum des Tri-*tert*-butylcyclopropenyl-Radikals in Benzol bei +55°C bei geringer (kleines Singulett in der Mitte) und hoher Verstärkung. Die unterschiedliche Intensität der äußeren Satelliten-Signale ist auf Abnahme der Radikalkonzentration während der Messung zurückzuführen.

Da für die Methyl- und quartären C-Atome der *tert*-Butylgruppen in (1b) nach den Erfahrungen an anderen *tert*-butylsubstituierten π -Radikalen ^{13}C -Kopplungskonstanten von je ca. 4 G (wie für die Ring-C-Atome) zu erwarten sind, kann Tri-*tert*-butylcyclopropenyl nicht die Elektronenstruktur (1b) besitzen. Die σ -Elektronenstruktur (2b) wird durch die mit

30 G im vorhergesagten Bereich liegende ^{13}C -Kopplungskonstante der Ring-C-Atome bewiesen.

Eingegangen am 15. Juni 1976 [Z 538]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 60512-06-3 (1b): 60512-07-4

- [1] 2. Mitteilung über die Elektronenstruktur von Cyclopropenyl-Radikalen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und den Chemischen Werken Hüls unterstützt. – 1. Mitteilung: K. Schreiner, W. Ahrens u. A. Berndt, Angew. Chem. 87, 589 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 550 (1975).
- [2] N. C. Baird, J. Org. Chem. 40, 624 (1975); zit. Lit.
- [3] G. Cirelli, F. Graf u. H. H. Günthard, Chem. Phys. Lett. 28, 494 (1974).
- [4] Da der Kohlenstoff in von π -Zentren ausgehenden C—H-Bindungen von Cyclopropenyl-Systemen nahezu sp-hybridisiert ist, muß bei der Berechnung von a^H für (1a) $Q^H_{sp^2-H} = 30-34$ G [5] verwendet werden.
- [5] H. G. Benson, A. J. Bowles, A. Hudson u. R. A. Jackson, Mol. Phys. 20, 713 (1971).
- [6] R. W. Fessenden, J. Phys. Chem. 71, 74 (1967).
- [7] L. R. C. Barclay, D. Griller u. K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. 96, 3011 (1974).
- [8] M. Karplus u. G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 39, 1635 (1963).

Radikalkation und Radikalanion eines tetrasilylsubstituierten Ethylens^[1, 2]

Von Hans Bock, Georg Brähler, Gerhard Fritz und Eberhard Matern^[*]

Trimethylsilyl-Substituenten beeinflussen die einzelnen Molekülzustände benachbarter π -Systeme verschiedenartig: Im allgemeinen wirken sie in Radikalanionen^[3a] oder Carbanionen^[3b] als π -Acceptoren, sind im Grundzustand der Neutralverbindung schwache Donoren^[3c] und können – wie im folgenden gezeigt – die positive Ladung in Radikalkationen beträchtlich delokalisieren.

Erfahrungsgemäß^[4] lassen sich von Molekülen M mit ersten Ionisierungsenergien $IE_1 \leq 8$ eV in Lösung Radikalkationen $M^{\bullet+}$ erzeugen und ESR-spektroskopisch charakterisieren. So findet sich im Photoelektronen-Spektrum des tetrasilylsubstituierten Ethylenderivats 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3,3,0]oct-1-en^[5] die erste Bande bei 7.98 eV, und nach Umsetzung mit AlCl_3 in CH_2Cl_2 bei 180 K erscheint das ESR-Spektrum seines Radikalkations (Abb. 1).

Das entsprechende Radikalanion $M^{\bullet-}$ läßt sich mit Kalium in Dimethoxyethan bei 300 K erzeugen; sein ESR-Spektrum (Abb. 1) ist mit ca. 15 G Breite wesentlich schmaler als das des Kations mit ca. 35 G. Erwartet werden 25 Signale für die 24 Methylprotonen im Intensitätsverhältnis Außenlinie: Mittellinie = 1:2704156, ein Quintett für die vier Methylenprotonen und ein Dublett für ein Isotop ^{29}Si pro Molekül (Häufigkeit 4.70 %, $I_{29\text{Si}} = 1/2$). Die ESR-Spektren wurden zunächst ohne Berücksichtigung möglicher ^{13}C -Kopplungen und unter Annahme entarteter Konstanten $a^H_{CH_2} = n \cdot a^H_{CH_3}$ simuliert^[6] (Abb. 1 B).

Augenfällig ist der Unterschied in den ^{29}Si -Kopplungskonstanten $a^{29\text{Si}} = 22.71$ G \gg $a^{29\text{Si}} = 6.72$ G (Abb. 1 A) – ein interessanter Befund, da infolge zweifacher Fünfring-Fixierung $M^{\bullet+}$ und $M^{\bullet-}$ an den Silicium-Zentren vergleichbare Geometrie aufweisen sollten. CNDO-Rechnungen für die planare^[7]

[*] Prof. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. G. Brähler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70
Prof. Dr. G. Fritz und Dr. E. Matern
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Englerstraße 11, D-7500 Karlsruhe