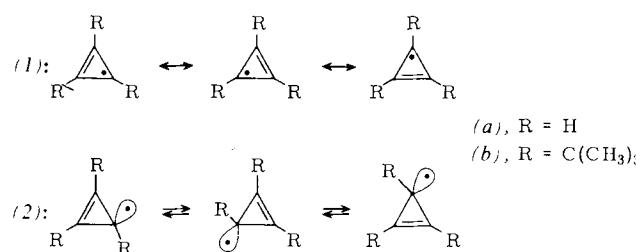


Charakter des Orbitals des ungepaarten Elektrons in σ -Radikalen über direkten Fermi-Kontakt zu vergleichsweise großen a^C -Werten führt. Nimmt man an, daß die Ring-C-Atome eines



σ -Cyclopropenyl-Radikals in erster Näherung ähnliche ^{13}C -Kopplungskonstanten wie die vergleichbaren C-Atome der σ -Radikale Vinyl ($a_2^C = 107.57$, $a_3^C = -8.55 \text{ G}$)^[6] oder 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl ($a_2^C = 122.5$, $a_{\text{ortho}}^C = -6.16 \text{ G}$)^[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 $+55^\circ\text{C}$ in Benzol erhältene 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 $a^C = 2.5 \text{ G}$ muß aufgrund der Intensität der Signale den neun Methyl-C-Atomen zugeordnet werden; $a^C = 5.0 \text{ G}$ und $a^C = 30.0 \text{ G}$ gehören sodann zu den quartären C-Atomen der tert-Butylgruppen bzw. zu den Ring-C-Atomen.

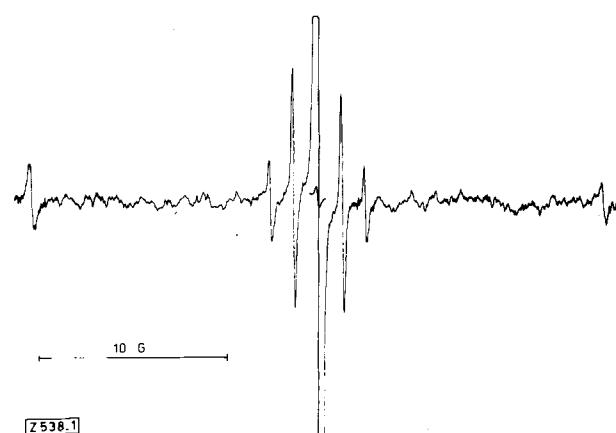


Abb. 1. ESR-Spektrum des Tri-tert-butylcyclopropenyl-Radikals in Benzol bei $+55^\circ\text{C}$ bei geringer (kleines Singulett in der Mitte) und hoher Verstärkung. Die unterschiedliche Intensität der äußeren Satelliten-Signale ist auf Abnahme der Radikalkonzentration während der Messung zurückzuführen.

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) $Q_{\text{sp}-\text{H}}^H = 30-34 \text{ G}$ [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 Radikal-anion 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 Radikal-anionen^[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 $\text{IE}_1 \leq 8 \text{ eV}$ in Lösung Radikalkationen $M^{\bullet+}$ erzeugen und ESR-spektroskopisch charakterisieren. So findet sich im Photoelektronen-Spektrum des tetrasilylsubstituierten Ethylen-derivats 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 Radikal-anion $M^{\bullet-}$ läßt sich mit Kalium in Dimethoxyethan bei 300 K erzeugen; sein ESR-Spektrum (Abb. 1) ist mit ca. 15 G Breite wesentlich schmäler 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 %, $I_{^{29}\text{Si}} = \frac{1}{2}$). Die ESR-Spektren wurden zunächst ohne Berücksichtigung möglicher ^{13}C -Kopplungen und unter Annahme entarteter Konstanten $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = n \cdot a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$ simuliert^[6] (Abb. 1 B).

Augenfällig ist der Unterschied in den ^{29}Si -Kopplungskonstanten $a_{^{29}\text{Si}}^{\bullet+} = 22.71 \text{ G} \gg a_{^{29}\text{Si}}^{\bullet-} = 6.72 \text{ G}$ (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

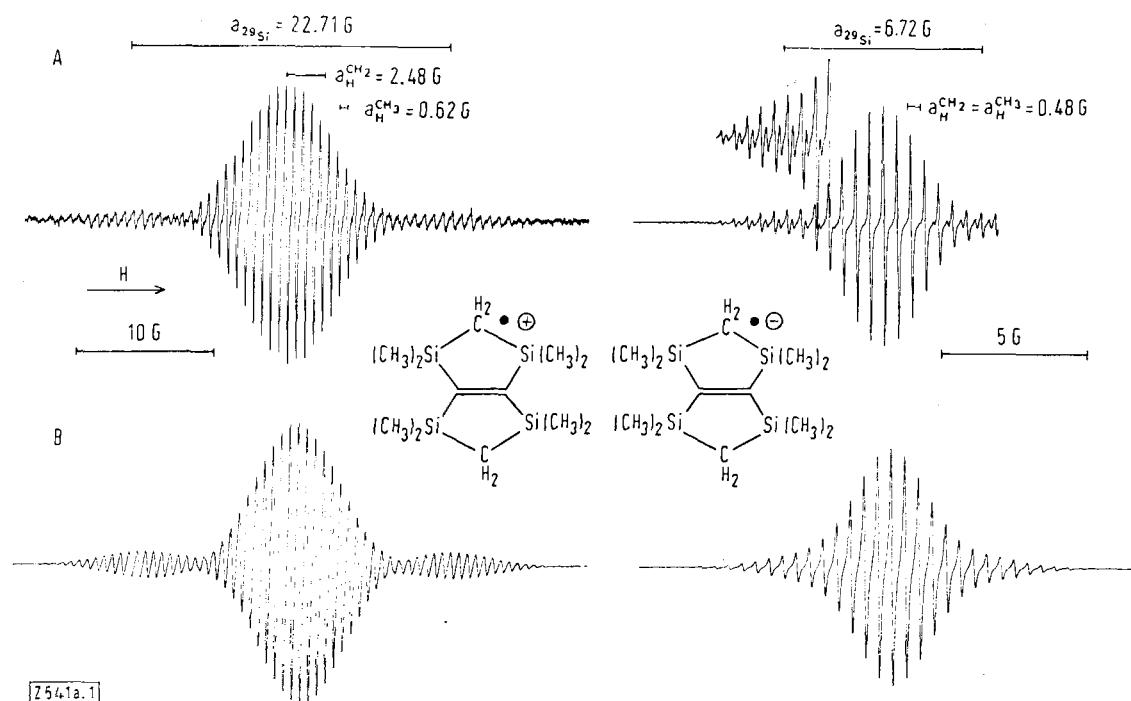
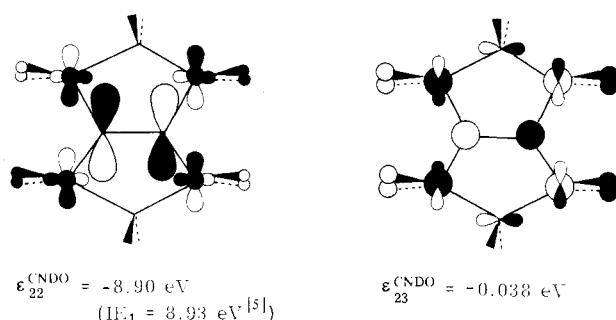


Abb. 1. Experimentelle (A) und simulierte (B) ESR-Spektren des Radikalkations und des Radikal-anions von 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]oct-1-en.

Stammverbindung 2,4,6,8-Tetrasilabicyclo[3.3.0]oct-1-en^[5] ergeben als innere Orbitale:



Abknickung entlang der C=C-Kante um 30°, d.h. $\angle \text{SiCSi} = 122^\circ$, verändert den Orbitaltyp nicht. Demnach sollten Kation wie Anion des tetrasilylsubstituierten Ethylens nicht π -, sondern σ -Radikale sein und so einen neuen Typ „persistenter“^[8] Radikalationen repräsentieren.

Eingegangen am 21. Juni 1976 [Z. 541a]

CAS-Registry-Nummern:

2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]oct-1-en-Radikalanion: 60512-64-3 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]oct-1-en-Radikal: 60562-10-9.

[1] 8. Mitteilung über Radikalationen. - 7. Mitteilung: F. Gerson, G. Plattner u. H. Bock, Helv. Chim. Acta 53, 1629 (1970).

[2] Vgl. Lect. Abstr. 10. Organosilicon Symp., Windsor (Canada), 3. April 1976.

[3] a) Vgl. F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt u. H. Seidl, Helv. Chim. Acta 51, 707 (1968) sowie zit. Lit.; b) K. A. Ostoja Starzewski u. H. Bock, J. Am. Chem. Soc., im Druck; c) vgl. H. Bock u. H. Seidl, ibid. 90, 5694 (1968).

[4] H. Bock, G. Brähler u. W. Kaim, unveröffentlichte Ergebnisse.

[5] G. Fritz, E. Matern, H. Bock u. G. Brähler, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[6] Das verwendete Programm ESIM wurde freundlicherweise von Prof. r. Zelowsky, Universität Fribourg (Schweiz), zur Verfügung gestellt und von W. Kaim für Univac 1108 des Hochschulrechenzentrums Frankfurt adaptiert.

[7] H. G. v. Schnering, E. Krahe u. G. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. 365, 113 (1969).

[8] D. Griller u. K. U. Ingold, Acc. Chem. Res. 9, 13 (1976).

Radikalkationen tetrasilylsubstituierter Hydrazine^[1, 2]

Von Hans Bock, Wolfgang Kaim und John W. Connolly^[*]

Radikalanionen von Ethylenederivaten $R_2C=CR_2^\ominus$ und Radikalkationen gleichsubstituierter Hydrazine $R_2N-NR_2^\oplus$ sind isoelektronisch. Im Gegensatz zum Isotop ^{12}C hat ^{14}N einen Kernspin ($I_{^{14}\text{N}} = 1$) und liefert daher ESR-spektroskopisch Informationen über die Spinpopulationen an den Zentren der zentralen Bindung. Für diese folgt aus dem Vergleich der ^{29}Si -Kopplungskonstanten tetrasilylsubstituierter Ethylen-Radikalkationen ($a_{29\text{Si}}^\ominus \ll a_{29\text{Si}}^\oplus$)^[1, 2] nur *indirekt*, daß sie im Anion größer sein sollten als im korrespondierenden Kation.

Photoelektronen-Spektren ergeben für bicyclisches wie für offenkettiges Tetrakis(trialkylsilyl)hydrazin erste Ionisierungsenergien $IE_1 \leq 8 \text{ eV}$. Dementsprechend lassen sich diese Verbindungen elektrochemisch sowie mit AlCl_3 , AgBF_4 oder SbCl_5 in CH_2Cl_2 zu Radikalkationen oxidieren (Abb. 1), die trotz ihrer SiN-Bindungen bei Raumtemperatur beständig^[3] sind.

Das ESR-Spektrum des bicyclischen Derivates (Abb. 1) wird vom ^{14}N -Quintett dominiert, Hochauflösung läßt die intensi-

[*] Prof. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. W. Kaim
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70
Prof. Dr. J. W. Connolly
Department of Chemistry, University of Missouri
Kansas City, Missouri 64110 (USA)