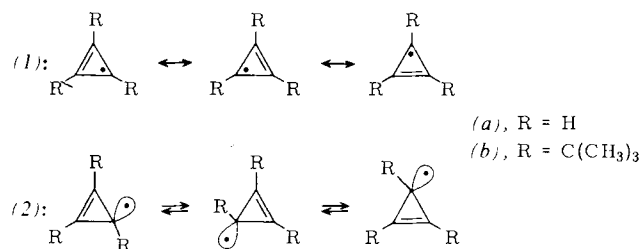


Charakter des Orbitals des ungepaarten Elektrons in σ -Radikalen über direkten Fermi-Kontakt zu vergleichsweise großen a^C -Werten führt. Nimmt man an, daß die Ring-C-Atome eines



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.

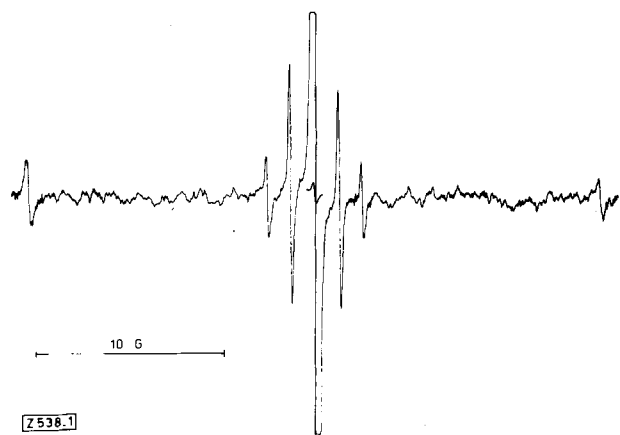


Abb. 1. ESR-Spektrum des Tri-*tert*-butylcyclopropenyl-Radikals in Benzol bei +55°C bei geringer (kleines Singulett in der Mitte) und hoher Verstärkung. Die unterschiedliche Intensität der äußeren Satelliten-Signale ist auf Abnahme der Radikalkonzentration während der Messung zurückzuführen.

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) $Q^H_{sp-C-H} = 30-34$ 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

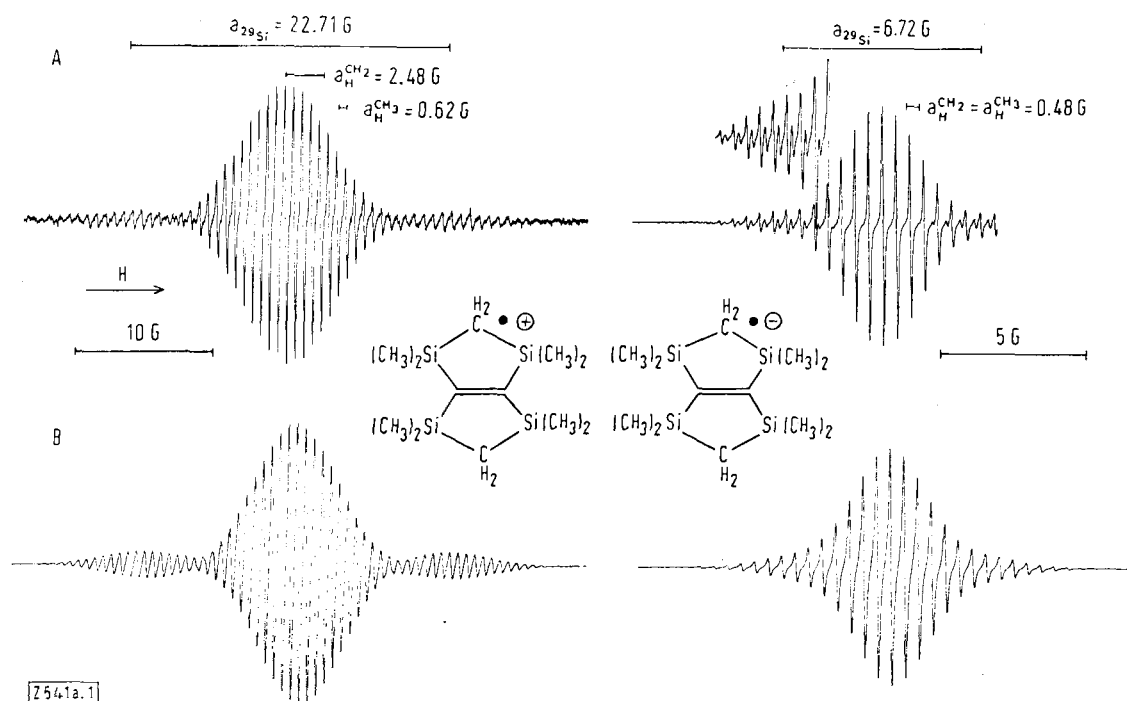
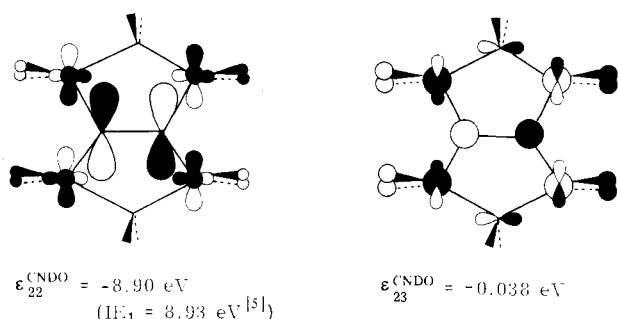


Abb. 1. Experimentelle (A) und simulierte (B) ESR-Spektren des Radikalkations und des Radikalanions von 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]oct-1-en.

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

- [1] 8. Mitteilung über Radikationen. – 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. v. Zelevsky, 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 Ethylenderivaten $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2^{\ominus}$ und Radikalkationen gleichsubstituierter Hydrazine $\text{R}_2\text{N}=\text{NR}_2^{\oplus}$ 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-Radikationen ($a_{29\text{Si}}^{\ominus} \ll a_{29\text{Si}}^{\oplus}$)^[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 $\text{IE}_1 \leq 8 \text{ eV}$. 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)