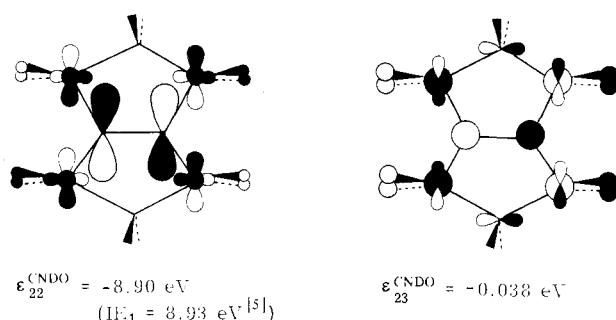


Abb. 1. Experimentelle (A) und simulierte (B) ESR-Spektren des Radikalkations und des Radikal-anions von 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]oct-1-en.

Stammverbindung 2,4,6,8-Tetrasilabicyclo[3.3.0]oct-1-en<sup>[5]</sup> 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  $\pi$ -, sondern  $\sigma$ -Radikale sein und so einen neuen Typ „persistenter“<sup>[8]</sup> 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-Radikalkation: 60512-64-3    2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]oct-1-en-Radikal-anion: 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<sup>[1, 2]</sup>

Von Hans Bock, Wolfgang Kaim und John W. Connolly<sup>[\*]</sup>

Radikalkationen von Ethylenederivaten  $R_2C=CR_2^{\bullet\ominus}$  und Radikalkationen gleichsubstituierter Hydrazine  $R_2N-NR_2^{\bullet\ominus}$  sind isoelektronisch. Im Gegensatz zum Isotop  $^{12}\text{C}$  hat  $^{14}\text{N}$  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  $^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstanten tetrasilylsubstituierter Ethylen-Radikalkationen ( $a_{29}^{Si} \ll a_{14}^{Si}$ )<sup>[1, 2]</sup> 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  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$  oder  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu Radikalkationen oxidieren (Abb. 1), die trotz ihrer SiN-Bindungen bei Raumtemperatur beständig<sup>[3]</sup> sind.

Das ESR-Spektrum des bicyclischen Derivates (Abb. 1) wird vom  $^{14}\text{N}$ -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)

Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten  $a$  [G] von Tetrasilylhydrazin-Radikalkationen, Tetraalkylhydrazin-Radikalkationen [4b] und Tetrasilylethylen-Radikalanion [1] ( $R = CH_3$ ).

	<chem>[R2Si]2C[N+]([R3Si])2</chem>	<chem>[R3Si]2N-[R3Si]</chem>	<chem>[CH2]2C[N+]([CH2]2)2</chem>	<chem>[CH3]N-[CR3]</chem>	<chem>[R2Si]2C=C[SiR2]</chem>
$a_{^{14}N}$	8.68	7.52	17.6	11.9	—
$a_{^H}^{H2}$ ( $\beta$ )	—	—	15.6	11.9	—
( $\gamma$ )	0.4 [a]	—	0.8	[b]	0.48
$a_{^H}^H$	0.30	0.13	—	[b]	0.48
$a_{^{29}Si}$	5.00 [c]	[b]	—	—	6.7

[a] Temperaturabhängig (300 K: 0.38 G; 170 K: 0.43 G).

[b] Nicht beobachtet.

[c] Temperaturabhängig (300 K: 5.00 G; 180 K: 5.30 G).

tätsstärkeren Signale aus dem 25-tett der 24 Methylprotonen, dem Quintett der 4 Methylenprotonen sowie dem Doublett von 1 Isotop  $^{29}Si$  pro Molekül (Häufigkeit 4.70 %,  $I_{^{29}Si} = \frac{1}{2}$ ) erkennen. Die ESR-Meßdaten sind in Tabelle 1 denen von Tetraalkylhydrazinen sowie des isoelektronischen Ethylen-Radikalanions gegenübergestellt.

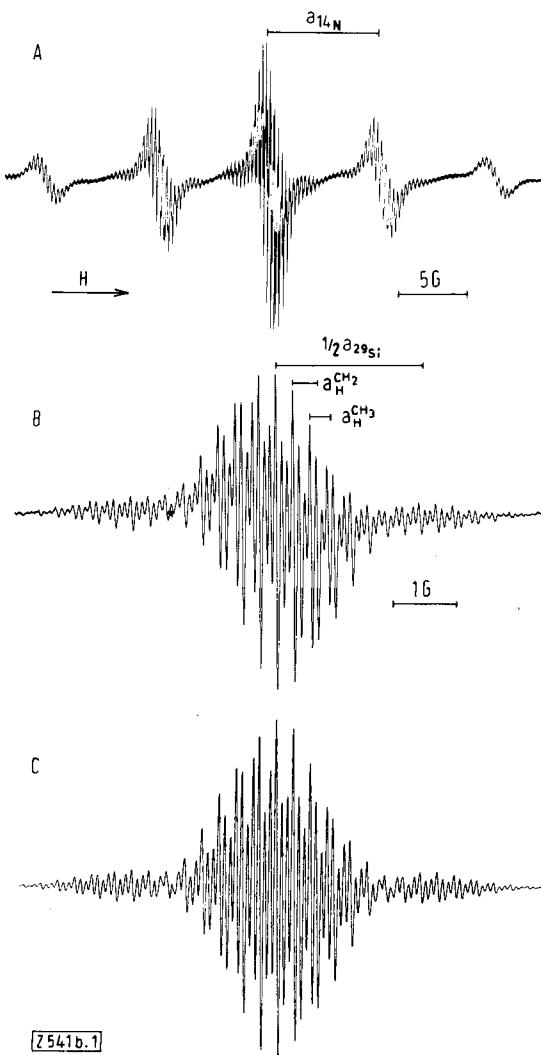


Abb. 1. ESR-Gesamtspektrum (A) sowie hochauflöste Mittellinie (B) mit Simulation (C) des Radikalkations von 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,5-diaza-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]octan (Aufnahmetemperatur: Gesamtspektrum 300 K, Ausschnitt 240 K [4]).

Ein Vergleich der Kopplungskonstanten zeigt:

1. Die Differenz der  $^{14}N$ -Kopplungen von bicyclischen und offenkettigen Hydrazin-Radikalkationen ist bei den tetrasilylierten Derivaten mit 1.2 G wesentlich kleiner als bei den tetraalkylierten (vgl. Tabelle 1 und [4b]). Dies läßt sich mit der Annahme erklären, daß sterisch anspruchsvolle Substituenten das Molekülgerüst um die Stickstoffatome weitgehend einebnen und sich daher der Winkel  $\angle SiNSi$  (vermutlich nahe  $120^\circ$ ) weniger ändert als der Winkel  $\angle CNC$ .

2. Die  $^{14}N$ -Kopplungskonstante des Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin-Radikalkations ist um mindestens 3 G kleiner als die analoger Tetraalkyl-Derivate<sup>[6]</sup> und gleich der des Tetraphenylhydrazin-Radikalkations<sup>[5]</sup>. Trimethylsilyl- und Phenylgruppen vermindern somit die Spinpopulation an den Stickstoffatomen in gleichem Maße.

3. Die Kopplungskonstanten des bicyclischen Tetrasilylhydrazin-Radikalkations unterscheiden sich von denen des analogen (unmethylierten)<sup>[6]</sup> Tetraalkyl-Derivats beträchtlich, sind jedoch denen des isoelektronischen Tetrasilylethylen-Radikalanions vergleichbar. Dort lassen die größeren Kopplungen der peripheren Wasserstoffatome (Tabelle 1:  $a_{^H}^{CH_2(\gamma)}$  und  $a_{^H}^{CH_3}$ ) sowie die größere Konstante  $a_{^{29}Si}$ <sup>[7]</sup> auf eine etwas kleinere Spindichte in der zentralen Bindung  $>C=C<^{+}$  relativ zu  $>N-N<^{+}$  schließen.

Eingegangen am 21. Juni 1976 [Z 541 b]

#### CAS-Registry-Nummern:

Radikalionen aus Tabelle 1 (von links nach rechts): 60512-65-4 / 60512-66-5 / 60512-67-6 / 60512-68-7 / 60562-10-9.

- [1] 9. Mitteilung über Radikalionen. – 8. Mitteilung: H. Bock, G. Brähler, G. Fritz u. E. Matern, Angew. Chem. 88, 765 (1976); Angew. Chem. 15, Nr. 11 (1976).
- [2] Vgl. Lect. Abstr. 10. Organosilicon Symp., Windsor (Canada), 3. April 1976.
- [3] D. Griller u. K. U. Ingold, Acc. Chem. Res. 9, 13 (1976); vgl. auch R. West u. B. Bichlmeier, J. Am. Chem. Soc. 95, 7898 (1973).
- [4] a) Bereits bei Raumtemperatur treten starke anisotrope symmetrische sowie unsymmetrische Linienverbreiterungen auf; b) vgl. z. B. S. F. Nelsen, G. R. Weisman, P. J. Hintz, D. Olp u. M. R. Fahey, J. Am. Chem. Soc. 96, 2916 (1974) und zit. Lit.
- [5] F. A. Neugebauer u. S. Bamberg, Chem. Ber. 105, 2058 (1972). Tetraphenylhydrazin-Radikalkation besitzt  $a_{^{14}N} = 7.52$  G.
- [6] Aus dem Vergleich der in [4b] angegebenen Kopplungskonstanten für Radikalkationen  $>N-N<^{+}$  und  $>N-N<^{+}$  folgt eine Korrektur von ca. 0.2 G pro eingeführter Methylgruppe.
- [7] Zur Übertragbarkeit der Parameter  $Q_S$ ; vgl. F. Gerson, J. Heinzer u. H. Bock, J. Mol. Phys. 18, 464 (1970).