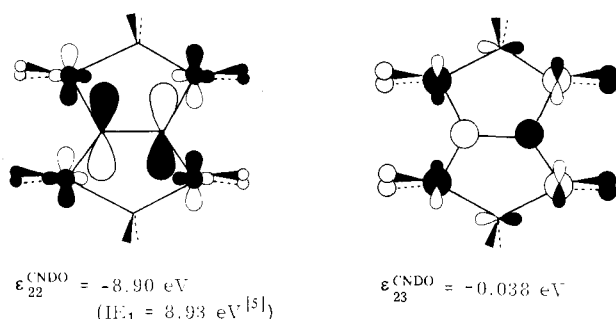


Abb. 1. Experimentelle (A) und simulierte (B) ESR-Spektren des Radikalkations und des Radikalanions von 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]oct-1-en.

Stammverbindung 2,4,6,8-Tetrasilabicyclo[3.3.0]oct-1-en<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> 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. Ostojka 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<sup>[1,2]</sup>

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

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  $^{12}\text{C}$  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-Radikationen ( $a_{29\text{Si}}^{\ominus} \ll a_{29\text{Si}}^{\oplus}$ )<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  $\text{IE}_1 \leq 8 \text{ eV}$ . 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  $a_N$  [G] von Tetrasilylhydrazin-Radikalkationen, Tetraalkylhydrazin-Radikalkationen [4b] und Tetrasilylethylen-Radikalanion [1] ( $R = CH_3$ ).

$a_{14N}$	8.68	7.52	17.6	11.9	—
$a_{H^{H_2}}^{(B)}$ ( $\beta$ )	—	—	15.6	11.9	—
$a_{H^{H_2}}^{(B)}$ ( $\gamma$ )	0.4 [a]	—	0.8	[b]	0.48
$a_{H^R}$	0.30	0.13	—	[b]	0.48
$a_{29Si}$	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 Dublett von 1 Isotop  $^{29}Si$  pro Molekül (Häufigkeit 4.70 %,  $I_{29Si} = \frac{1}{2}$ ) erkennen. Die ESR-Meßdaten sind in Tabelle 1 denen von Tetraalkylhydrazinen sowie des isoelektronischen Ethylen-Radikalanions gegenübergestellt.

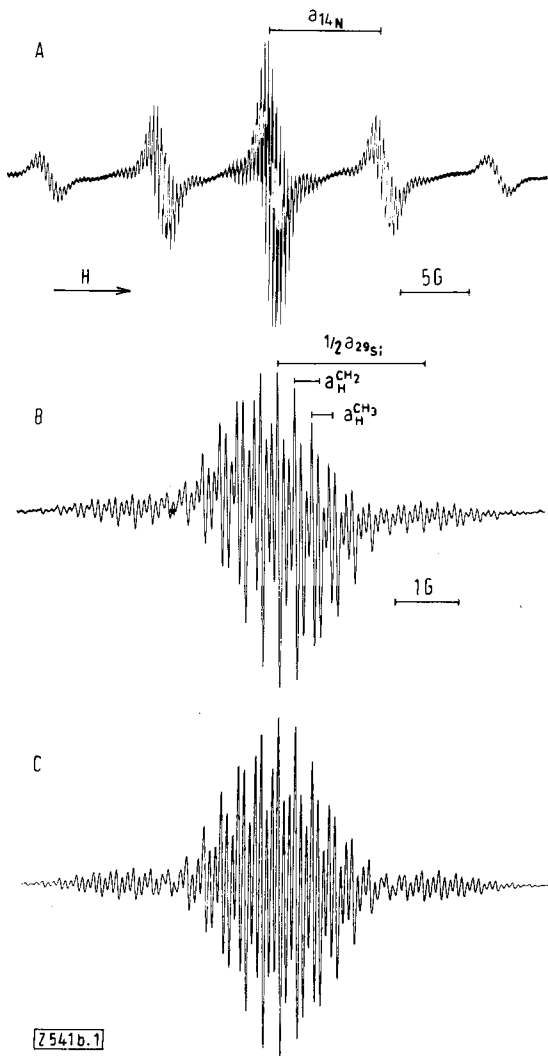


Abb. 1. ESR-Gesamtspektrum (A) sowie hochaufgelöste Mittellinie (B) mit Simulation (C) des Radikalkations von 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,5-diaza-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]octan (Aufnahmetemperatur: Gesamtspektrum 300 K, Ausschnitt 240 K [4]).

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:  $a_{H^{H_2}}^{CH_2(\gamma)}$  und  $a_{H^{H_2}}^{CH_3}$ ) sowie die größere Konstante  $a_{29Si}$ <sup>[7]</sup> auf eine etwas kleinere Spindichte in der zentralen Bindung  $>C=C<^{\bullet}$  relativ zu  $>N-N<^{\bullet}$  schließen.

Eingegangen am 21. Juni 1976 [Z 541 b]

CAS-Registry-Nummern:  
Radikalanionen 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 Radikalanionen. – 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. Bamberger, Chem. Ber. 105, 2058 (1972). Tetraphenylhydrazin-Radikalkation besitzt  $a_{14N} = 7.52$  G.  
[6] Aus dem Vergleich der in [4b] angegebenen Kopplungskonstanten für Radikalkationen  $>N-N<^{\bullet}CH_2<$  und  $>N-N<^{\bullet}C(CH_3)<$  folgt eine Korrektur von ca. 0.2 G pro eingeführter Methylgruppe.  
[7] Zur Übertragbarkeit der Parameter  $Q_{Si}$  vgl. F. Gerson, J. Heinzer u. H. Bock, J. Mol. Phys. 18, 464 (1970).