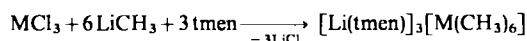


al. vor kurzem, daß auf letzterem Wege Alkylverbindungen des Urans zugänglich sind^[2], und Lappert et al. konnten Lanthanoid-Komplexe des Typs $[\text{LiL}_4][\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ herstellen^[3]. Während auch Arylverbindungen wie $\text{Li}[\text{LaPh}_4]$ ^[4] oder $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Lu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)_4]$ ^[5] schon länger bekannt sind, stieß die Synthese von Peralkylderivaten der Lanthanoide bisher auf unüberwindliche Hindernisse.

Durch Verwendung von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (tmen) als stabilisierende Base ist es uns nun gelungen, die ersten peralkylierten Komplexe der Lanthanoidreihe mit ausschließlich Methylgruppen zu synthetisieren. Tropft man eine Etherlösung von Methyllithium zu einer Suspension von Erbiumtrichlorid oder Lutetiumtrichlorid in Diethylether und stöchiometrischen Mengen des Diamins, so erhält man in guten Ausbeuten die Reaktionsprodukte $[\text{Li}(\text{tmen})]_3[\text{ErMe}_6]$ bzw. $[\text{Li}(\text{tmen})]_3[\text{LuMe}_6]$, durch Umkristallisation von überschüssigem Methyllithium befreit, als analysenreine, rosa bzw. weiße Kristalle:



M = Er, Lu; tmen = $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Die neuen Verbindungen sind extrem luft- und feuchtigkeits-empfindlich; sie sind jedoch thermisch überraschend beständig und zersetzen sich erst langsam beim Schmelzpunkt von 138 bis 139°C (M = Er) bzw. 141 bis 142°C (M = Lu). Ihre Hydrolyse sowie Alkoholyse ergibt erwartungsgemäß 6 mol Methan (CH_3D bei Umsetzung mit D_2O) pro mol Lanthanoid (Nachweis durch Gasanalyse). Die IR-Spektren zeigen im wesentlichen die Banden des koordinierten Diamins, Raman-Spektren konnten auch bei -100°C wegen Zersetzung der Komplexe im Laserstrahl nicht aufgenommen werden, und auch die Kernresonanzspektroskopie ermöglichte im Falle der paramagnetischen Erbiumverbindung keine Strukturhinweise. Das ^1H -NMR-Spektrum der diamagnetischen Lutetiumverbindung (hier ist die 4f-Schale voll besetzt) weist aber neben den Signalen für Tetramethylethylen-diamin

diamin läßt man innerhalb 1 h bei Raumtemperatur 75.1 mmol Methyllithium, gelöst in Ether, tropfen. Nach 2 h Rühren wird von LiCl abfiltriert und der größte Teil der nur mäßig in Ether löslichen Verbindung dreimal mit je 50 ml Et_2O aus dem Rückstand ausgewaschen. Die vereinigten Etherlösungen werden auf 1/3 eingeeengt, wobei ein Teil des Produktes ausfällt. Die Fällung wird bei -30°C vervollständigt, der Niederschlag bei dieser Temperatur abfiltriert. Nach Umkristallisieren aus Et_2O erhält man bei -30°C $[\text{Li}(\text{tmen})]_3[\text{ErMe}_6]$ bzw. $[\text{Li}(\text{tmen})]_3[\text{LuMe}_6]$ in 30 bis 40% Ausbeute.

Eingegangen am 14. Februar 1978 [Z 925]

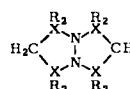
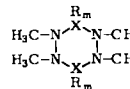
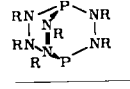
- [1] 5. Mitteilung über metallorganische Verbindungen der Lanthanoide. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Senator für Wirtschaft des Landes Berlin (ERP-Sondervermögen, Projekt 2327) unterstützt. – 4. Mitteilung: H. Schumann, J. Müller, J. Organomet. Chem. 146, C5 (1978).
[2] E. R. Sigurdson, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 812.
[3] M. F. Lappert, persönliche Mitteilung.
[4] F. A. Hart, A. G. Massey, M. S. Saran, J. Organomet. Chem. 21, 147 (1970).
[5] S. A. Cotton, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 1225.

Strukturänderungen während der Oxidation B-, C-, Si- oder P-substituierter Hydrazine^[1, 2]

Von Hans Bock, Wolfgang Kaim, Andrzej Semkow und Heinrich Nöth^[*]

Hydrazine gehören zu den wenigen Verbindungsklassen, die trotz Fehlens von Mehrfachbindungen zu beständigen Radikalkationen oxidiert werden können. Energiedifferenzen und Änderungen in der Elektronenverteilung^[3] bei diesen Redoxreaktionen lassen sich anhand von Photoelektronen- und Elektronenspinresonanz-Spektren (Tabelle 1: PE- und ESR-Daten) diskutieren: Die PE-spektroskopisch meßbaren Ionisierungen in der Gasphase verlaufen „vertikal“, d.h. so rasch, daß sich die Molekülstruktur nicht ändern kann, hinge-

Tabelle 1. Moleküleigenschaften X (B, C, Si oder P)-substituierter Hydrazine mit $n=2, 4$ oder 6 Stickstoff-Elektronenpaaren: N-Ionisierungsenergien $\text{IE}_{1,n}$ und Aufspaltungen $\Delta\text{IE}_{1,n}$ [eV] (PE-Daten) sowie N-, H- und X-Kopplungskonstanten $a^{14\text{N}}$, $a^1\text{H}$, a^{XCH_3} bzw. a_{X} [mT] (ESR-Daten).

Verbindungstyp	XR_m	IE_1	IE_n	$\Delta\text{IE}_{1,n}$	Lit.	n	$a^{14\text{N}}$	h	a^{XCH_3}	x	a_{X}	Lit.
$\text{R}_3\text{X}-\text{N}-\text{NR}_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	(7.9) [a]	(8.2) [a]	≤ 0.3	[4a]	2	0.752	(36)	0.013 [b]	4	0.16	[4a]
$\text{R}_3\text{X}-\text{N}-\text{NR}_3$	CH_3	8.27	8.82	0.55	[4b]	2	1.34	12	1.27	— [c]	— [c]	[5a]
	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	7.15	9.00	1.85	[4a]	2	0.868	(24)	0.03 [b]	4	0.5	[4a]
	CH_2	7.87	9.44	1.57	[4b]	2	1.76	8	1.56	— [c]	— [c]	[5a]
	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	(7.5) [a]	(8.6) [a]	≤ 1.1	[2]	2 [e]	1.050	6	1.375	2	0.5	[2]
	CH_2	7.90	10.37	2.47	[4c]	2 [e]	1.456	6	1.343	— [c]	— [c]	[5b]
	BCH_3	6.83	10.15	3.32	[4d]	4	0.690	12	0.793	2	0.32	[2]
	PCH_3	7.21	9.64	2.43	[4e]	6	0.402	18	0.505	2	1.9 [d]	[2]

[a] Überlappende PE-Banden. [b] Protonen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_m$ -Gruppen. [c] Nicht beobachtet. [d] Temperaturabhängig. [e] Das Radikalkation-ESR-Spektrum zeigt nur 2 N-Kopplungen (Abb. 1).

($\delta\text{CH}_2 = 2.30$, $\delta\text{CH}_3 = 2.23$) ein Singulett für die an Lutetium gebundenen Methylgruppen bei $\delta = -1.18$ rel. TMS auf.

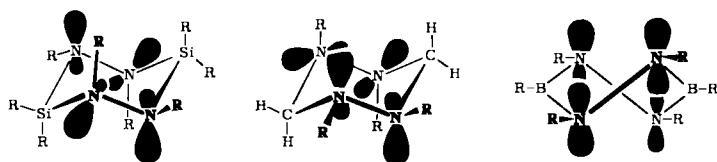
Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 11.5 mmol ErCl_3 bzw. LuCl_3 in 60 ml Diethylether und 34.5 mmol *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. W. Kaim, Dr. A. Semkow
Chemische Institute der Universität, Anorganische Chemie II
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70
Prof. Dr. H. Nöth
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

gen führt die Oxidation in Lösung „adiabatisch“ zu Radikalkationen mit energetisch bevorzugter Konformation.

Die niedrigen N-Ionisierungsenergien substituierter Hydrazine (Tabelle 1) und ihre Aufspaltungen $\Delta E_{1,n}$ in Abhängigkeit vom Diederwinkel ω zwischen den Stickstoff-Elektronenpaaren n_N sind wie folgt zu deuten: Je geringer die effektive Kernladung des Substituentenatoms X und je größer die n_N/σ_{NX} -Wechselwirkung ist, desto tiefer sinkt IE_1 . Je weiter der Diederwinkel von $\omega=90^\circ$ abweicht, desto stärker hebt erhöhte n_N/n_N -Wechselwirkung den Grundzustand des Neutramoleküls M energetisch an, und desto stärker senkt verbesserte Ladungsdelokalisierung den Grundzustand des entstehenden Radikalkations M^{\oplus} ab. Im einzelnen entnimmt man den PE-Ionisierungsenergien: Die beiden N-Elektronenpaar-Ionisierungen von Tetramethylhydrazin sind ± 0.28 eV um $IE_1(n_N)=8.55$ eV von Trimethylamin^[4f] aufgespalten. Ersatz von H_3C - durch $(H_3C)_mSi$ -Substituenten erniedrigt alle N-Ionisierungsenergien. Auffallend sind die unterschiedlichen Aufspaltungen $\Delta E_{1,n}$ für Hydrazinderivate mit verschiedenen großen Diederwinkeln ω zwischen den N-Elektronenpaaren^[2, 4b, 4c]: Offenkettige mit $\omega \rightarrow 90^\circ$ weisen geringe, eingeebnete Fünfringe mit $\omega \rightarrow 0^\circ$ dagegen erhebliche Differenzen $\Delta E_{1,2}$ auf. Unter den Sechsringen mit den Vorzugskonformationen



zeigt das vermutlich^[2] $(N-N)$ äquatorial-axiale R_2Si -Derivat nur geringe Aufspaltung, für das $(N-N)$ diäquatoriale $(N-N)$ diäxiale H_2C -Derivat^[6a] ist $\Delta E_{1,4}$ viel größer, und die vier N-Ionisierungen des „twist“-Tetraazadiboracyclohexans^[4d] sind über 3.32 eV verteilt (Tabelle 1). Beim bicyclischen Phosphan mit gestaffelter S_6 -Anordnung der Methylgruppen^[6c] findet man im angegebenen Energiebereich $\Delta E_{1,6}$ zusätzlich eine P-Elektronenpaar-Ionisierung^[4e].

In Lösung lassen sich die Radikalkationen der B-, C-, Si- und P-substituierten Hydrazine mit $AlCl_3$ in CH_2Cl_2 ^[2, 4a, 7]

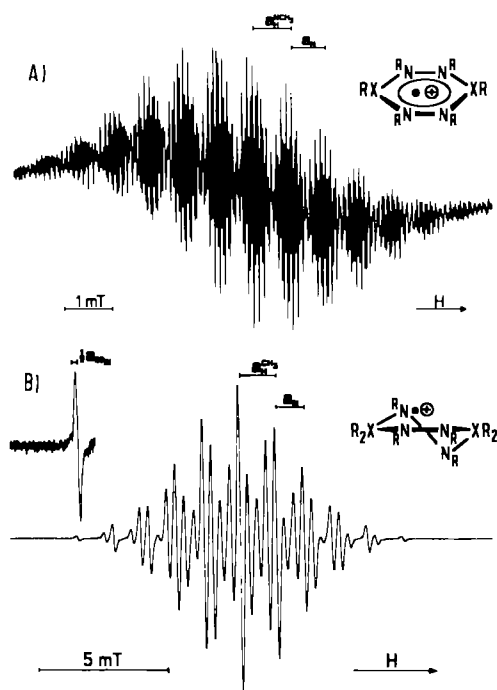
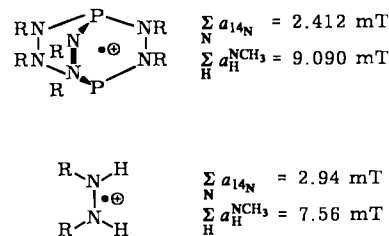


Abb. 1. ESR-Spektren von Hydrazin-Radikalkationen können trotz ähnlicher Atomverknüpfung und gleichen Aufnahmebedingungen ($T=225$ K) völlig ver-

schieden ausfallen: A) Das dunkelblaue Radikalkation von Hexamethyl-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diboracyclohexan ($X=B$) zeigt ein Spektrum, das sich mit den eingetragenen Kopplungen jeweils äquivalenter 4 N-, 12 H- und 2 B-Kerne zufriedenstellend simulieren läßt [2]. B) Das farblose Radikalkation von Octamethyl-1,2,4,5-tetraaza-3,6-disilacyclohexan ($X=Si$) zeigt unerwartet nur Kopplungen jeweils äquivalenter 2 N- und 6 H-Kerne sowie eines ^{29}Si -Kerns der natürlichen Häufigkeit 4.7%. – Die Befunde beweisen, daß die Spindichte innerhalb der ESR-Zeitskala (ca. 10^{-6} s) in $R_6B_2N_4^{\oplus}$ über beide, in $R_8Si_2N_4^{\oplus}$ hingegen nur auf eine der $RN-NR$ -Brücken verteilt ist. Das B_2N_4 -Radikalkation ist daher wie das iso-n-elektronische Benzol-Radikalanion wahrscheinlich planar; im Si_2N_4 -Sechsring sollte nur eine der $RN-NR$ -Brücken eingeebnet sein.

erzeugen. Ihre ESR-Spektren unterscheiden sich beträchtlich: So ist das des oxidierten B_2N_4 -Sechsrings wie erwartet linienreich (Abb. 1: A), das des Si_2N_4 -Sechsrings dagegen unerwartet linienarm (Abb. 1: B).

Die mittels Spektrensimulation sowie ENDOR-Messungen zugeordneten^[2] ESR-Kopplungskonstanten (Tabelle 1) geben unter anderem folgende Informationen: Die noch aufgelösten $(H_3C)_mSi$ -Methylprotonenkopplungen (vgl. z. B. ^[2, 4a]) bestätigen weitgehende Spindelokalisierung. Die Spindichte befindet sich jedoch überwiegend in den $RN-NR$ -Brücken, wofür z. B. die ähnlich großen Kopplungskonstanten-Summen des Dimethylhydrazin-Radikalkations^[8a] sprechen.



In den Sechsring-Derivaten weisen die Heteroatome X nur geringe Spindichten auf^[8b]; in den einzelnen $RN-NR$ -Brücken sind sie vergleichbar groß (Tabelle 1). Ursache für die unterschiedliche Spinverteilung über eine, zwei oder drei

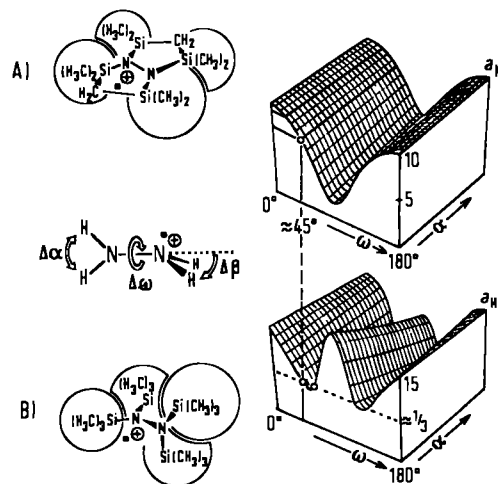


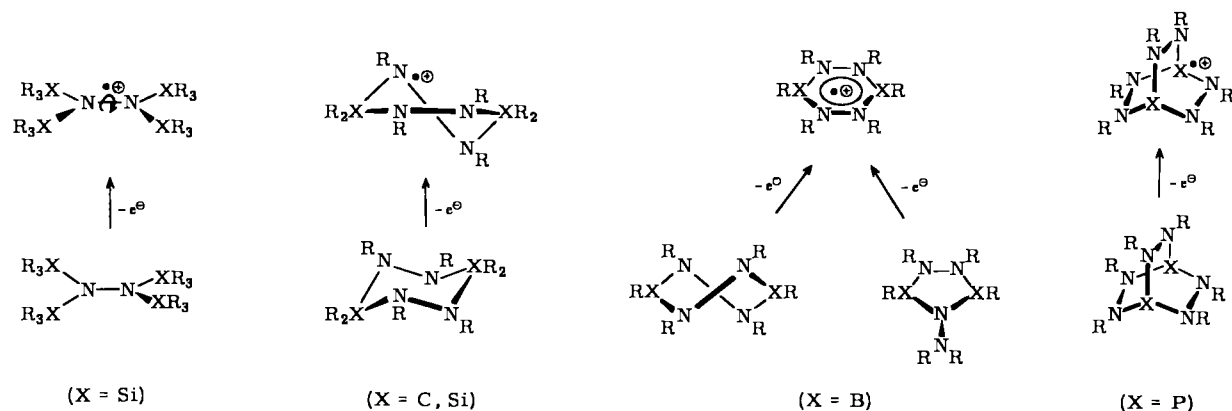
Abb. 2. Für das Hydrazin-Radikalkation $H_2N-NH_2^{\oplus}$ sagen INDO-Open-Shell-Berechnungen [9] auf der Gesamtenergie-Hyperfläche ein Minimum für planare Geometrie (D_{2h}) voraus. Zusätzlich berechnete Kopplungskonstanten hängen vor allem vom Diederwinkel ω ab: Bei Verdrehung $\omega=90^\circ$ weist die Kopplung a_{14N}^{INDO} ein Minimum (A), $a_{H^NCH_3}^{INDO}$ dagegen ein Maximum auf (B). Ein Vergleich mit den ESR-Meßdaten a_{14N} und $a_{^{29}Si}$ (Tabelle 1) ermöglicht – in den silylierten Hydrazinen ist Si der N benachbarte Kern –, die Struktur der Oxidationsprodukte in Lösung abzuschätzen: Ausgehend vom wahrscheinlich planaren bicyclischen Tetrasilylhydrazin-Radikalkation ergeben die $a_{^{29}Si}^{INDO}$ -Tabellen (dreidimensional) für das offenkettige Tetakis(trimethylsilyl)hydrazin-Radikalkation einen Diederwinkel $\omega \approx 45^\circ$, und zwar sowohl aus der Differenz $a_{14N}=8.62-7.52=0.9$ mT (A) wie auch aus dem Verhältnis $a_{^{29}Si}/a_{14N}^{INDO}=1.6/5.0 \approx 1/3$ (B). Die energetisch günstige völlige Einebnung des $X_2N-NX_2^{\oplus}$ -Gerüsts wird hier offensichtlich durch die sperrigen $(H_3C)_3Si$ -Substituenten behindert.

RN—NR-Brücken sind vielmehr sterische Effekte (Abb. 1 und Tabelle 1). So ist für die C- und Si-Tetraazacyclohexan-Radikalkationen eine an den R_2X -Gruppen abgewinkelte Wanne sterisch ebenso unvorteilhaft wie ein rascher Spinaustausch zwischen den verschiedenartigen RN—NR-Brücken unter Übergang von einer „Halbessel“-Konformation in die andere. Hingegen begünstigt die trigonal-planare Anordnung der $RB(NR-)_2$ -Hälften die Einebnung des B_2N_4 -Sechsrings.

Aus den PE- sowie den ESR-Daten (Tabelle 1) folgt, daß die untersuchten Hydrazin-Radikalkationen durch Einebnung stabilisiert werden. Für das unsubstituierte $N_2H_4^{\oplus}$ spiegelt dies eine INDO-Open-Shell-Hyperfläche^[9] wider, deren Gesamtenergie-Minimum für völlig planare Struktur berechnet wird (vgl. Abb. 2).

Vergleicht man die ESR-Daten tetrasilylierter Hydrazin-Radikalkationen (Tabelle 1) anhand berechneter Kopplungskonstanten a_N^{INDO} , so läßt sich für das offenkettige Oxidationsprodukt in Lösung eine Struktur mit verkleinertem Diederwinkel abschätzen (Abb. 2: a_N und a_H). Die energetisch günstige völlige Einebnung wird nur durch die Raumerfüllung der $(H_3C)_3Si$ -Substituenten verhindert.

Insgesamt werden während der Oxidation B-, C-, Si- und P-substituierter Hydrazine folgende Strukturänderungen beobachtet:



Die bemerkenswerte Stabilität des dunkelblauen Radikalkations $R_6B_2N_4^{\oplus}$ mit eingebebnem 7π -Elektronensystem wird dadurch unterstrichen, daß auch bei der Oxidation des isomeren R_2N -substituierten Fünfrings das ESR-Spektrum des Sechsring-Radikalkations (Abb. 1: A) registriert wird.

- [1] 17. Mitteilung über Radikationen und 97. Mitteilung über Beiträge zur Chemie des Bors. – 16. bzw. 96. Mitteilung: H. Bock, W. Kaim, N. Wiberg, G. Ziegler, Chem. Ber., im Druck bzw. H. Fußstetter, H. Nöth, *ibid.*, im Druck.
- [2] Teil der Dissertation W. Kaim, Universität Frankfurt 1977.
- [3] Vgl. H. Bock, Angew. Chem. 89, 631 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 613 (1977); zit. Lit.
- [4] a) H. Bock, W. Kaim, J. W. Connolly, Angew. Chem. 88, 766 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 700 (1976); b) S. F. Nelsen, J. M. Buschek, J. Am. Chem. Soc. 96, 2392, 6982, 6987 (1974); c) P. Rademacher, Tetrahedron Lett. 1974, 83; d) J. Krone, D. Nöth, H. Nöth, W. Winterstein, Z. Naturforsch. B 29, 476 (1974); e) A. H. Cowley, D. W. Goodman, N. A. Kuebler, M. Sanchez, J. G. Verkade, Inorg. Chem. 16, 854 (1977); f) vgl. H. Bock, Pure Appl. Chem. 44, 343 (1975); zit. Lit.
- [5] a) S. F. Nelsen, G. R. Weisman, P. J. Hintz, D. Olp, M. R. Fahey, J. Am. Chem. Soc. 96, 2916 (1974); b) S. F. Nelsen, P. J. Hintz, J. M. Buschek, G. R. Weisman, *ibid.* 97, 4933 (1975).
- [6] a) R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, R. Scattergood, Chem. Commun. 1971, 644; b) H. Fußstetter, J. W. Huffmann, H. Nöth, Z. Naturforsch. B 31, 289 (1976); c) W. van Doorne, G. W. Hunt, R. W. Perry, A. W. Cordes, Inorg. Chem. 10, 2591 (1971).
- [7] Vgl. z. B. a) H. Bock, G. Brähler, G. Fritz, E. Matern, Angew. Chem. 88, 765 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 669 (1976); b) H. Bock, W. Kaim, Tetrahedron Lett. 1977, 2343; c) H. Bock, W. Kaim, H. E. Rohwer, J. Organomet. Chem. 135, C 14 (1977).
- [8] a) P. Smith, R. D. Stevens, R. A. Kaba, J. Phys. Chem. 75, 2048 (1971); b) mit den isotropen Hyperfein-Kopplungskonstanten $A^{10}_N = 72.0$, $A^{10}_{Si} = 120.8$ oder $A^{10}_P = 363.6$ mT berechnet man als Gesamt-(s)-Kern-

spindichten $\rho_X(o) = a_X/A_X^{10}$ für die Sechsring-Derivate $\rho_B(o) = 0.0089$, $\rho_{Si}(o) = 0.0083$ und $\rho_P(o) = 0.0105$.

- [9] Das Rechenprogramm enthält eine Davidson-Fletcher-Powell-Subroutine, die jeweils zur Optimierung der N—N-Bindungslänge verwendet wurde. Die Kopplungskonstanten wurden mit den Hyperfein-Konstanten $Q_N = 53.9864$ und $Q_H = 37.9356$ mT berechnet.

RUNDSCHAU

Diese Rubrik enthält Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der „Bibliographic Guide for Editors and Authors“, der vom Verlag Chemie bezogen werden kann.

Alkensynthesen unter Verwendung β -funktionalisierter Organosiliciumverbindungen ist ein zusammenfassender Aufsatz von T. H. Chan gewidmet. Das synthetische Potential der vor

ca. 30 Jahren entdeckten Reaktion (a) ist erst vor einiger Zeit erkannt worden. Die Methode eignet sich gut zur Synthese α,β -ungesättigter Ester, Aldehyde und Nitrile. Außerdem sind auch gespannte und sehr reaktive Alkene auf diese Weise dargestellt worden, z. B. Cyclopropene und das „Anti-Bredt-

