

Die Edukte (5e)–(5g) stellten wir durch längeres Erhitzen des Pyrazolinons (5a)^[4a,c] mit dem jeweiligen primären Alkylamin im Autoklaven ohne Lösungsmittel in Gegenwart von Molekularsieb und einem sauren $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator her (BASF-Katalysator D 10-10)^[5] [(5e): 90 h, 110 °C, Ausb. 53%; (5f): 114 h, 150 °C, Ausb. 85%; (5g): 95 h, 150 °C, Ausb. 70% (Tabelle 1)].

Tabelle 1. Daten der Pyrazolinimine (5e)–(5g), des Cyclopropanims (6f) und der Pyrazolidinimine (7e) und (7f).

Verb.	Kp [°C/Torr] (Fp [°C])	IR [cm^{-1}] (CCl_4) $\bar{\nu}$ (C=N) $\bar{\nu}$ (N=N)	$^1\text{H-NMR}$ δ -Werte (C_6D_6) C(CH ₃) ₂ X	NH	UV (n-Hexan) λ_{\max} [nm] ($\log \epsilon$)
(5e)	23/10 ⁻² (3–4)	1696	1545 1.25 1.35	3.06	— 273 (1.926), 342 (2.308)
(5f)	0/10 ⁻⁵ (18.5–19)	1697	1546 1.28 1.33	0.94, 3.06	— 275 (1.911), 342 (2.308)
(5g)	55/10 ⁻⁵ (75–75.5)	1693	1545 1.30 1.37	1.1–1.9 (m) 3.33 (verbr. Quint., $J=6.0$ Hz)	— 273 (1.871), 342 (2.282)
(6f)		1772 [a]	— 1.08 1.10	1.06, 3.24	—
(7e) [b]			— 1.07 1.17	3.13	3.58 (br.)
(7f)	(61–62)	1692	— 1.08 1.15	0.98, 3.11	3.62 (br.)

[a] Vgl. [8]. [b] Nur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert.

Die Fluoreszenz von (5e)–(5g) zeigt an, daß eine Modifikation der konventionellen Photolysebedingungen für eine effektive Stickstoffabspaltung nötig ist^[6]. Durch Bestrahlung von (5f) in [D₆]-Benzol bei 90 °C mit Licht einer Wellenlänge über 340 nm^[7] werden in 2 h 68% Cyclopropanimin (6f) erzeugt. Die Cyclopropanimin-Struktur des Hauptprodukts (6f) gründet sich auf IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 1) sowie den raschen, quantitativen Zerfall in 2,2-Dimethylpropylisocyanid (8) und 2,3-Dimethylbuten (9) beim Belichten des Photolyseprodukts in [D₆]-Benzol ohne Filter (2 h, 5 °C). Die glatte photochemische Spaltung in Isocyanid und Alken unter diesen Bedingungen ist typisch für Cyclopropanime, wir wir an einem authentischen Cyclopropanimin, 2-tert-Butylcyclopropyliden-tert-butylamin^[8], zeigen konnten.

Tabelle 2. Produktverhältnis und Stoffbilanz ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (90 MHz) bestimmt) bei der Photolyse des Pyrazolinimins (5f) in [D₆]-Benzol und [D₁₂]-Cyclohexan bei 5 und 90 °C.

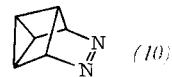
T [°C]	t [h]	(5f)	:	Produktverhältnis (6f)	:	(7f)	:	Stoff- bilanz [%]
<i>[D₆]-Benzol [a]</i>								
90	2	3		87	8	2		78
5	5	91		6	3	—		95
5	46	61		29	9	1		83
<i>[D₁₂]-Cyclohexan [b]</i>								
5	5	92		3	5	—		98
5	20	71		13	16	—		88
5	46	49		22	28	1		85

[a] TMS als interner Standard. [b] Dioxan als interner Standard.

Das zweite Photolyseprodukt ließ sich durch Vergleich mit einer aus dem Pyrazolidinon (7a)^[4a,c] und 2,2-Dimethylpropylamin dargestellten authentischen Probe als Pyrazolidinimin (7f) identifizieren. Außerdem waren in geringer Menge die Zerfallsprodukte von (6f) – das Isocyanid (8) und das Alken (9) – nachweisbar (Tabelle 2).

Geschwindigkeit und Verlauf der Photolyse von (5f) sind überraschend stark abhängig von der Temperatur, kaum aber – soweit untersucht – vom Lösungsmittel (Tabelle 2). Daß in [D₁₂]-Cyclohexan ein erheblich höherer Anteil an (7f) als in [D₆]-Benzol entsteht, spricht für eine H-Abstraktion aus dem Solvens, doch können auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht erkennbare (polymere?) Zersetzungssprodukte die Ursache sein, da die Stoffbilanz nach längerer Belich-

tungszeit nur 80–90% betrug. Vielleicht liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei der tetracyclischen Azoverbindung (10), bei der S₁(10) durch thermisch aktivierte Stickstoffab-



spaltung (CH)₆-Isomere ergibt, während T₁(10) sich temperatur- und solvensunabhängig zum 1,2-Diaza-2,4,6,8-cyclooctatetraen umlagert^[9].

(5e) und (5g) verhalten sich ähnlich wie (5f).

Eingegangen am 6. August 1979 [Z 363]

- [1] H. Quast, L. Bieber, Angew. Chem. 87, 422 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 428 (1975).
- [2] H. Quast, L. Bieber, W. C. Danen, J. Am. Chem. Soc. 100, 1306 (1978).
- [3] P. Dowd, Acc. Chem. Res. 5, 242 (1972), zit. Lit.; J. A. Berson, ibid. 11, 446 (1978), zit. Lit.
- [4] a) R. J. Crawford, H. Tokunaga, Can. J. Chem. 52, 4033 (1974); b) R. J. Bushby, M. D. Pollard, Tetrahedron Lett. 1978, 3855; c) W. L. Mock, Ph. D. Thesis, Harvard University, Cambridge, Mass. 1965; P. S. Engel, L. Shen, Can. J. Chem. 52, 4040 (1974).
- [5] Vgl. H. Quast, A. Heublein, Chem. Ber. 108, 2574 (1975), zit. Lit.
- [6] N. J. Turro, K.-C. Liu, W. Cherry, J.-M. Liu, B. Jacobson, Tetrahedron Lett. 1978, 555.
- [7] Alle Photolysen wurden mit 50 μl (5f)/0.5 ml Lösungsmittel in NMR-Röhrchen durchgeführt, die bei 10⁻³ Torr mehrmals ent gast und unter Stickstoff abgeschmolzen waren. Fokussierte 500-W-Hochdrucklampe Osram HBO 500 W/2, Quarzoptik, Kantenfilter WG 345 der Firma Schott u. Gen. Mainz.
- [8] Vgl. H. Quast, E. Schmitt, R. Frank, Angew. Chem. 83, 728 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 651 (1971).
- [9] N. J. Turro, V. Ramamurthy, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 173 (1979), zit. Lit.

Kurzweg-Pyrolyse: Silabenzol^[**]

Von Bahman Solouki, Pavel Rosmus, Hans Bock und Günther Maier^[*]

Die Photoelektronen-Spektroskopie hat sich als Meßsonde in einem strömenden System zur Analyse und Optimierung von Gasphasen-Reaktionen bestens bewährt^[1,2]. So können bei Pyrolysen in einem Ansatz die Zersetzungstemperatur ermittelt^[3a], die Ausbeute verbessert^[3b] und die Produkte charakterisiert werden^[3c]. Instabile Spezies mit Lebensdauern unter ca. 1 s lassen sich jedoch nur dann beobachten^[4,2],

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. B. Solouki, Dr. P. Rosmus
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. G. Maier
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

[**] 15. Mitteilung über Analyse und Optimierung von Gasphasen-Reaktionen.
– 14. Mitteilung: [1]. Zugleich 92. Mitteilung über Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften.

wenn die Wegstrecke zwischen Heiz- und Meßzone, die bei Verwendung eines externen Ofens^[2] etwa 30 cm beträgt, drastisch verkürzt wird (Abb. 1).

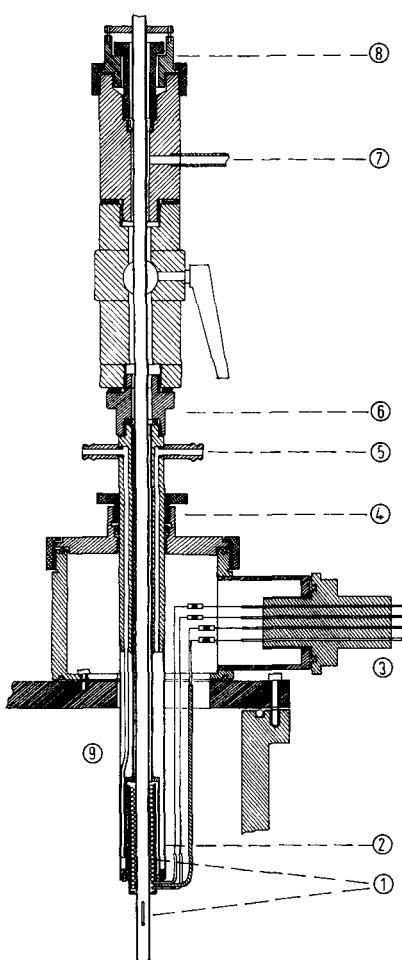


Abb. 1. Neuentwickelte Kurzweg-Pyrolyse-Anordnung für ein PE-Spektrometer PE/PS 16. Die Apparatur wurde von B. Solouki entworfen und in den mechanischen Werkstätten der Universitäten Frankfurt und Mainz angefertigt. Es bedeuten: ① Ofen variabler Länge mit Hochleistungs-Miniatur-Heizleiter mit Mantel aus Edelstahl und Ader aus Nickel-Chrom in variablem Abstand über dem Analysator-Schlitz, ② Wasser-Kühlmantel zur Abführung der Ofenwärme (max. 1300 K), ③ Stromzuführung bis 4 A/30 V für Ofen sowie für Thermoelement, ④ Feststellmutter für verschiebbaren Ofen mit getrennt verschiebbarem Innenrohr, ⑤ Wasserzu- und -abfuhr, ⑥ Zentrievorrichtung, ⑦ Vorpumpenananschluß mit Absperrvventil für Innenrohr-Wechsel, ⑧ Einstellvorrichtung für Innenrohr, ⑨ PES-Meßkammer. Gesamthöhe der Apparatur 0.5 m.

Mit der Kurzweg-Pyrolyse-Anordnung (Abb. 1), bei deren Entwicklung insbesondere die Unterbringung von Ofen und Kühlzone im vorgegebenen Zylindermantel von nur 7 mm lichter Weite schwierig war, gelang die Propen-Abspaltung^[5] aus den 1-Allyl-1-sila-2,4-cyclohexadien-Derivaten (1a) und (1b) zu Silatoluol (2a)^[6a,b] bzw. Silabenzol (2b)^[6c] (siehe Abb. 2).

Die Zuordnung des Kurzweg-Pyrolyse-PE-Spektrums zu Silabenzol (2b) stützt sich auf SCF-Rechnungen^[7] und lässt sich mit Störungsargumenten^[8] wie folgt erläutern: In der Reihe der Heterobenzol-Derivate $(\text{HC})_5\text{X}$ entspricht die π -Störung $\text{X}=\text{SiH}$ etwa der von $\text{X}=\text{Sb}$, und es werden die π -Ionisierungsenergien $\text{IE}_1 \approx 8.2$, $\text{IE}_2 \approx 9.2$ und $\text{IE}_4 \approx 11.5$ eV erwartet – in zufriedenstellender Übereinstimmung mit den Meßwerten 8.0, 9.3 bzw. 11.3 eV. Die zusätzliche Methylstörung zu Silatoluol^[6a] (IE_1 auf 7.7 eV erniedrigt, IE_2 nahezu unverändert = 9.2 eV) entspricht ebenso der Voraussage wie das in einer Ar-Matrix aufgenommene UV-Spektrum (siehe

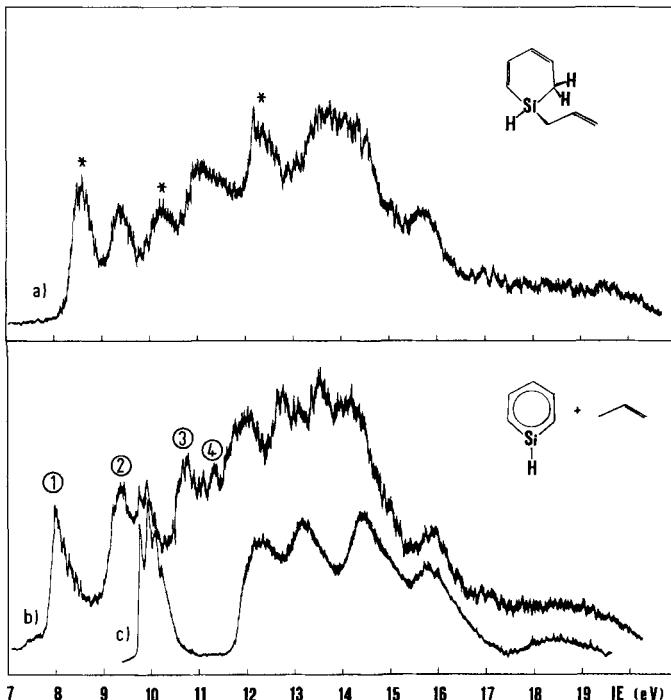
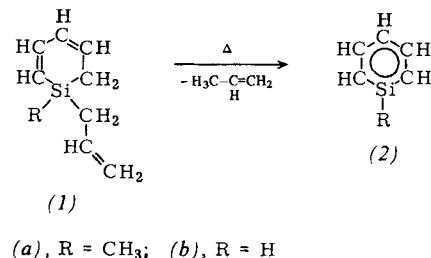


Abb. 2. He(I)-PE-Spektren a) von 1-Allyl-1-sila-2,4-cyclohexadien (1b), b) vom Pyrolysegemisch bei 1000 K Ofentemperatur sowie c) von Propen. Erkenbar verschwindende Edukt-Banden sind mit * gekennzeichnet; das Spektrum des Pyrolysegemisches wird gestützt auf die Koopmans-Korrelation $\text{IE}_n / -\epsilon_{\text{SCF}}^{\text{Silabenzol}}$ (2b) zugeordnet. ①: X(²B₁), ②: A(²A₂), ③: B(²B₂), ④: C(²B₁).

[6c]), das im Habitus dem des ungestörten Benzols gleichen sollte^[9].

Eingegangen am 8. Oktober 1979 [Z 364a]

- [1] H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, T. Hirabayashi, S. Mohmand, P. Rosmus, J. Wittmann, J. Mol. Spectrosc., im Druck.
- [2] Vgl. z. B. H. Bock, B. Solouki, G. Bert, T. Hirabayashi, S. Mohmand, P. Rosmus, Nachr. Chem. Tech. Lab. 26, 634 (1978), zit. Lit.
- [3] Vgl. z. B. a) H. Bock, S. Mohmand, Angew. Chem. 89, 105 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 104 (1977); b) H. Bock, B. Solouki, J. Wittmann, H.-J. Arpe, ibid. 90, 986 (1978) bzw. 17, 933 (1978); c) H. Bock, B. Solouki, G. Bert, P. Rosmus, J. Am. Chem. Soc. 99, 1663 (1977).
- [4] A. Houle, J. L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc. 100, 3290 (1978); J. Dyke, N. Jonathan, A. Morris, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 15, 45 (1979), zit. Lit.
- [5] Propen ist allgemein ein günstiges Abgangsmolekül; S. Mohmand, Dissertation, Universität Frankfurt 1979; vgl. auch E. Block, K. Revelle, J. Am. Chem. Soc. 100, 1630 (1978).
- [6] a) H. Bock, A. Bowling, B. Solouki, T. Barton, G. T. Burns, J. Am. Chem. Soc., im Druck; b) vgl. hierzu auch C. L. Kreil, O. L. Chapman, G. T. Burns, T. J. Barton, J. Am. Chem. Soc., im Druck; c) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, Angew. Chem. 92, 58 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 1 (1980).
- [7] Die unbekannte Struktur von Silabenzol wurde über eine MNDO-Geometrieoptimierung angenähert, die z. B. $d_{\text{CSi}} = 172 \text{ pm}$ oder $\alpha_{\text{CSiC}} = 109^\circ$ ergab. Mit der Basis $1/2 \text{ s}$ für H, $7/3 \text{ s/p}$ für C und $9/5 \text{ s/p}$ für SiJ, die in Anbetracht der Molekülgöße stark kontrahiert werden musste, resultierte als Gesamtenergie für den Grundzustand des Neutralmoleküls $\tilde{X}(\text{A}_1)$ = 481.1428 a. u.
- [8] Vgl. H. Bock, Angew. Chem. 89, 645 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 627 (1977), gestützt auf C. Batich, E. Heilbronner, H. Hornung, A. J. Ashe III, D. T. Clark, D. Kilcast, I. Scanlan, J. Am. Chem. Soc. 95, 928 (1973).
- [9] Eine CNDO/Cl-Rechnung sagt Absorptionen bei 34400, 38400, 51400 und 52500 cm^{-1} voraus (H. Bock, B. Roth, unveröffentlicht).