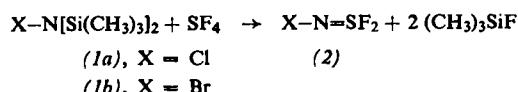
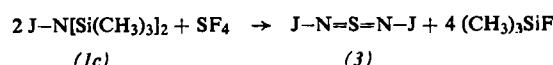


ergaben nun einen weiteren Zugang zu (2) durch die Reaktion von (1) ( $X = Cl, Br$ ) mit Schwefeltetrafluorid.



Die physikalischen und spektroskopischen Daten der Produkte (2) sind identisch mit den früher gefundenen [1, 2]. Die neue Bildungsweise stützt besonders die Annahme, daß diese Verbindungen *N*-Halogenimidoschwefeldifluoride und nicht die isomeren Difluoronitridoschwefelhalogenide  $N \equiv SF_2X$  sind. Bisherige Beweise fußten vornehmlich auf dem Auftreten von Stickstoff-Halogen-Fragmenten im Massenspektrum, deren eventuelle Herkunft aus Rekombination von Bruchstücken aber nicht ausgeschlossen werden konnte.

Die analoge Reaktion des *N*-Jod-bis(trimethylsilyl)amins (*1c*) mit Schwefeltetrafluorid führt jedoch nicht zu dem noch unbekannten *N*-Jodimidoschwefeldifluorid (vgl.<sup>[2]</sup>), sondern — vermutlich über diese Verbindung als unbeständige Zwischenstufe — zum *N,N'*-Dijodschwefeldiimid (*3*).



Bei ca. 0°C wird einer Lösung von (1c) in 1,2-Dichlor-perfluoräthan eine Lösung von SF<sub>4</sub> im gleichen Lösungsmittel zugetropft. Es fallen orangerote Kristalle aus, die sich aus Methylenechlorid umkristallisieren lassen. Die Verbindung (3) schmilzt bei 106°C unter gleichzeitiger Explosion. Bei Schlag explodiert (3) ähnlich wie S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, und es riecht dabei nach SO<sub>2</sub>; in der Flamme verpufft es unter Ausstoß violetter Joddämpfe. Die wenig hydrolyseempfindlichen Kristalle lösen sich nur mäßig in organischen Lösungsmitteln wie Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Identifiziert wurde (3) durch Elementaranalyse und durch das Massenspektrum<sup>[4]</sup> [m/e = 314 (JNSNJ 100%), 187 (JNSN 6%), 173 (JNS 4%), 141 (JN 2.5%), 127 (J 11%), 60 (NSN 3.5%), 46 (SN 7.5%) und 32 (S 2%) neben wenigen rekombinierten Fragmenten wie J<sub>2</sub> und JS; 13 eV]. Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) zeigt Banden bei 1094 st, 1047 sst, 950 st, 631 st, 465 m, 327 m und 297 cm<sup>-1</sup> m. Unter entsprechenden Versuchsbedingungen erhält man auch N,N'-Dibromschwefeldiimid Br—N=S=N—Br (4). Diese Verbindung löst sich in den genannten Lösungsmitteln beträchtlich besser als (3). Die hellgelben Kristalle schmelzen bei 0.5°C unter teilweiser Zersetzung. Die Schlagempfindlichkeit von (4) ist höher als die von (3).

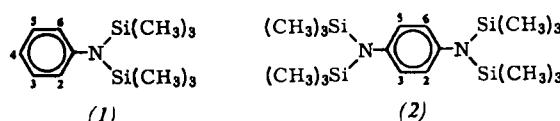
Das Massenspektrum [m/e = 218, 220, 222 (BrNSNB 33 %), 139, 141 (BrNSN 3 %), 125, 127 (BrNS 12 %), 93, 95 (BrNN 14 %), 79, 81 (Br 38 %), 60 (NSN 2 %), 46 (SN 100 %) und 322 (S 39 %); 70 eV], das IR-Spektrum (Nujol) [1127 sst, 1035 sst, 921 st, 657 st, 603 m, 519 m, 417 m und 370 s] und das Raman-Spektrum<sup>[5]</sup> [1133 s, 926 sst, 662 m, 608 m, 533 st, 426 s, 379 m, 198 m und 88 s] sind in Einklang mit der Struktur (4). – Versuche, das homologe Chlorlderivat von (3) und (4) entsprechend darzustellen, blieben bis jetzt ohne Erfolg.

Eingegangen am 5. August, ergänzt am 8. Oktober 1969 [Z 73]

## ESR-Spektren der Radikalionen von *N*-Trimethylsilyl-Derivaten des Anilins und *p*-Phenyldiamins<sup>11</sup>

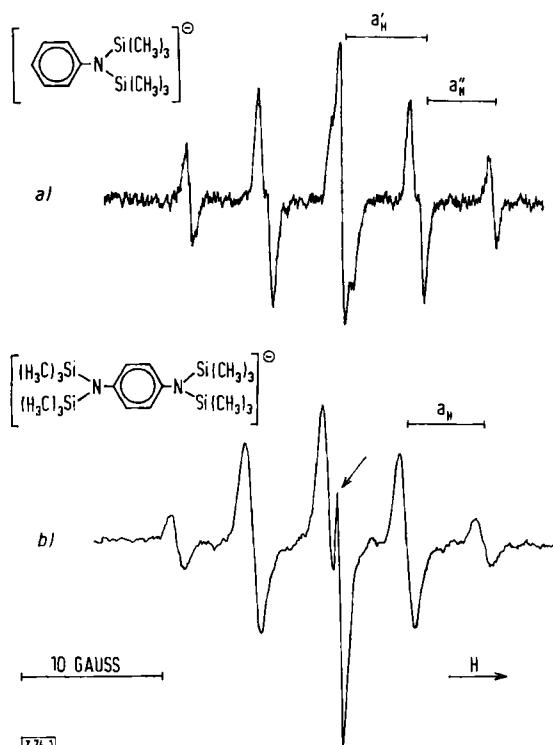
Von F. Gerson, U. Kryni $\check{z}$  und H. Bock<sup>[\*]</sup>

Amino-Substituenten erniedrigen als Elektronendonoren die Elektronenaffinität aromatischer Verbindungen. Aus diesem Grunde lassen sich weder aus Anilin und *p*-Phenyldiamin noch aus ihren *N*-Alkylderivaten Radikal-anionen darstellen. Ersetzt man die *N*-Wasserstoffatome oder *N*-Alkylgruppen durch Trimethylsilylgruppen, so sind zwei Effekte zu erwarten: A) Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs und unbesetzten Atomorbitalen geeigneter Symmetrie des Siliciums; B) Herausdrehen der Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppierung aus der Benzol- $\pi$ -Ebene infolge der großen Raumbeanspruchung der sperrigen Trimethylsilylreste [2]. Beide Effekte beeinträchtigen — wie z.B. die Ionisierungsenergien zeigen [3] — die Konjugationsfähigkeit des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff mit dem aromatischen  $\pi$ -Elektronensystem und vermindern somit den Donorcharakter des Amino-Substituenten.



*N,N*-Bis(trimethylsilyl)anilin (1) und *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylenediamin (2)<sup>[3]</sup> sollten daher eine stärkere Tendenz zur Aufnahme eines zusätzlichen  $\pi$ -Elektrons zeigen als die entsprechenden *N*-H- und *N*-Alkyl-Verbindungen. In der Tat sind sowohl aus (1) als auch aus (2) durch Reduktion mit Kalium in 1,2-Dimethoxyäthan (DME) bei tiefer Temperatur die entsprechenden Radikal-anionen (1)<sup>⊖</sup> und (2)<sup>⊖</sup> zugänglich.

Die ESR-Spektren (Abb. 1a und 1b) sind einander sehr ähnlich und weisen eine Gliederung in fünf Hauptkomponenten auf, die den Aufspaltungsschemata der Radikal-anionen mono- und *para*-di-substituierter Alkylbenzole<sup>[4]</sup> genügt. Dies beweist, daß trotz der eingangs erwähnten Effekte A und



**Abb. 1.** ESR-Spektren der Radikal-anionen (1)<sup>⊖</sup> (a) und (2)<sup>⊖</sup> (b). Lösungsmittel: DME; Gegenionen: K<sup>+</sup>; T: -90°C. Der obere Pfeil in b) bezeichnet das Signal des solvatisierten Elektrons.

[\*] Dipl.-Chem. K. Seppelt und Prof. Dr. W. Sundermeyer  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße 2

[1] J. K. Ruff, Inorg. Chem., 5, 1787 (1966).

[2] O. Glemser, R. Mews u. H. W. Roesky, Chem. Ber. 102, 1523 (1969).

[3] K. Seppelt u. W. Sundermeyer, Naturwissenschaften 56, 281 (1969).

[4] Herrn Dr. *H. Seidl*, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, danken wir für die Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums.

[5] Herrn Dr. *H. Eysel*, Universität Heidelberg, danken wir für

B die Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppierung noch eindeutig als Elektronendonator wirkt. Von den beiden entarteten anti-bindenden Orbitalen des Benzols wird deshalb in  $(1)^{\ominus}$  und  $(2)^{\ominus}$  — wie auch in den Radikalionen mono- und para-disubstituierter Alkylderivate — das symmetrische

$$\Psi_{a^+} = 0.577 (\Phi_1 + \Phi_4) - 0.289 (\Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_5 + \Phi_6)$$

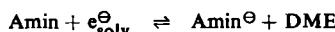
stärker destabilisiert als das antisymmetrische

$$\Psi_{a^-} = 0.500 (\Phi_2 - \Phi_3 + \Phi_5 - \Phi_6)$$

In  $(1)^{\ominus}$  und  $(2)^{\ominus}$  besetzt somit das ungepaarte Elektron das Orbital  $\Psi_{a^-}$ , was dadurch zum Ausdruck kommt, daß sich die  $\pi$ -Spinpopulation nahezu ausschließlich auf die vier Zentren 2, 3, 5 und 6 verteilt.

Die Kopplungskonstanten für die beiden Paare äquivalenter Ringprotonen in  $(1)^{\ominus}$  betragen  $a_{H'} = 5.7 \pm 0.1$  und  $a_{H''} = 5.1 \pm 0.1$  Gauß. Für die vier äquivalenten Ringprotonen in  $(2)^{\ominus}$  wurde die Kopplungskonstante  $a_H = 5.43 \pm 0.05$  Gauß gemessen. Diese Werte sind mit den entsprechenden Meßdaten der Radikalionen des Toluols ( $a_{H'} = 5.45$  und  $a_{H''} = 5.12$  Gauß) bzw. des *p*-Xylols ( $a_H = 5.34$  Gauß) vergleichbar<sup>[4]</sup>. Verwendet man zur Interpretation der Kopplungskonstanten der Ringprotonen in  $(1)^{\ominus}$  ein ähnliches HMO-Modell wie für das Toluol-Radikalion, so läßt sich  $a_{H'}$  den Ringprotonen an den Zentren 3, 5 und  $a_{H''}$  denen an den Zentren 2, 6 zuordnen. Die Kopplungskonstanten der <sup>14</sup>N-Kerne in  $(1)^{\ominus}$  und  $(2)^{\ominus}$  sowie des *p*-Protons in  $(1)^{\ominus}$  konnten nicht direkt gemessen werden, da die nicht aufgelöste geringe Aufspaltung durch die großen Sätze äquivalenter Trimethylsilylprotonen eine zusätzliche Linienverbreiterung bedingt. Aus den beobachteten Breiten der Komponenten, 0.6 für  $(1)^{\ominus}$  und 0.8 Gauß für  $(2)^{\ominus}$ , lassen sich diese Kopplungskonstanten nur näherungsweise angeben:  $a_H(4)$  und  $a_N \leq 0.5$  Gauß;  $a_{H(Si-CH_3)} \leq 0.1$  Gauß.

Der Elektronendonoreffekt von Bis(trimethylsilyl)amino-Substituenten wird auch durch die Beobachtung bestätigt, daß unter den gleichen Bedingungen im Spektrum von  $(2)^{\ominus}$  (Abb. 1b), nicht aber in dem von  $(1)^{\ominus}$  (Abb. 1a), das Signal des solvatisierten Elektrons auftritt. Das Gleichgewicht<sup>[5]</sup>



muß demzufolge für die disubstituierte Verbindung  $(2)$  weniger stark nach rechts verschoben sein als für die monosubstituierte  $(1)$ .

Eingegangen am 5. August 1969 [Z 74]

[\*] Prof. Dr. F. Gerson und Dr. U. Krynnitz  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)  
Prof. Dr. H. Bock  
Institut für anorganische Chemie der Universität  
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7–9

[1] Zugleich 19. Mitteilung über d-Orbitaleffekte in silicium-substituierten  $\pi$ -Elektronensystemen. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 4651) unterstützt. — 18. Mitteilung: H. Alt, E. R. Franke u. H. Bock, Angew. Chem. 81, 538 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 525 (1969).

[2] C. G. Pitt u. M. S. Fowler, J. Amer. chem. Soc. 89, 6792 (1967).

[3] U. Krynnitz, Dissertation, Universität München 1969; H. Bock u. U. Krynnitz, noch unveröffentlicht.

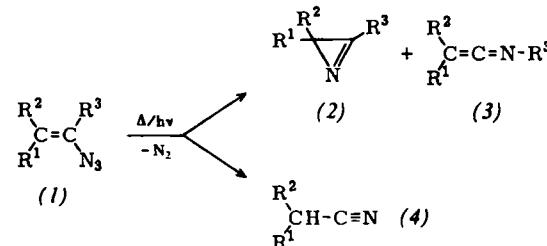
[4] A. Carrington, Quart. Rev. (Chem. Soc., London) 17, 67 (1963); J. R. Bolton u. A. Carrington, Molecular Physics 4, 497 (1961).

[5] F. Gerson, E. Heilbronner u. J. Heinzer, Tetrahedron Letters 1966, 2095.

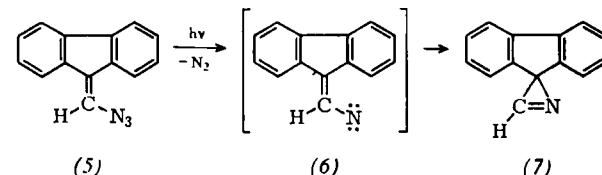
## Synthese und Reaktionen eines an C-3 unsubstituierten 2*H*-Azirins

Von W. Bauer und K. Hafner [\*]

Während Thermolyse<sup>[1]</sup> oder Photolyse<sup>[2]</sup> von 1-Alkyl- bzw. 1-Aryl-vinyllaziden ( $1$ ) ( $R^1 = R^2 = H$ , Aryl, Alkyl;  $R^3 =$  Aryl, Alkyl)<sup>[3]</sup> zu an C-3 substituierten 2*H*-Azirinen ( $2$ ) und Keteniminien ( $3$ ) führt, konnten bei der Zersetzung „terminaler“ Vinylazide ( $R^1 = R^2 = H$ , Aryl, Alkyl;  $R^3 = H$ ) bisher nicht die zu erwartenden, noch unbekannten, in 3-Stellung unsubstituierten 2*H*-Azirine, sondern nur Nitrile ( $4$ )<sup>[4]</sup> isoliert werden.



Nach einem allgemeinen Syntheseprinzip für substituierte Fulvene aus 6-Fulvenyl-tosylaten haben wir das „terminale“ Vinylazid 9-(Azidomethylen)fluoren ( $5$ )<sup>[5]</sup> aus 9-Fluorenylidemethyl-tosylat und Natriumazid dargestellt<sup>[6]</sup> und dessen Reaktionen studiert. Während ( $5$ ) mit Triphenylphosphin



Verb.	Ausb. (%)	Fp (°C)	UV $\lambda_{\text{max}}$ (nm) ( $\log \epsilon$ )	NMR ( $\tau$ ) [a]	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )
(7)	74	83–85 (Zers.) gelbl. Nadeln (n-Hexan)	234 (4.31), 260 (4.19), 270 (4.43), 284 (4.10) (Dioxan)	–0.35 (1 H/s), 2.11–3.17 (8 H/m) ( $\text{CDCl}_3$ )	1665 [13] (C=N) ( $\text{CCl}_4$ )
9-Isocyanofluoren	10	113–115 (Subl.) farbl. Nadeln (Petroläther)	224 (4.34), 231 (4.18), 267 (4.28), 279 (4.15), 292 (3.44), 302 (3.16) (Dioxan)	2.17–2.9 (8 H/m), 4.47 (1 H/s) ( $\text{CDCl}_3$ )	2140 ( $\text{N}\equiv\text{C}$ ) (KBr)
(9)	21	325–327 rote Nadeln (Essigester)	237 (4.72), 263 (4.71), 304 (4.06), 332 (4.18), 439 (4.27), 453 (4.28) (Dioxan)		1600 (C=N), (KBr)
(10)	36	215–217 farbl. Nadeln (Essigester)	227 (4.28), 236 (4.12), 270 (4.21), 293 (3.66), 305 (3.67) (Dioxan)	1.3 (1 H/breit), 1.61 (1 H/m), 2.31–2.83 (8 H/m), 3.91 (1 H/d) ( $[\text{D}_6]-\text{DMSO}$ )	3280 (N–H), 1665 (C=O), (KBr)
(11)	21	139–141 gelbl. Blättchen (Methanol)	225 (4.35), 233 (4.16), 270 (4.24), 293 (3.72), 305 (3.74) (Dioxan)	1.99 (1 H/s), 2.18–2.9 (8 H/m), 4.82 (1 H/s), 6.28 (3 H/s) ( $\text{CDCl}_3$ )	1650 (C=N), (KBr)

[a] TMS als interner Standard.