

Gruppen hervor. Die anderen Absorptionsbanden bestätigen die Anwesenheit der Carbazol- und Äthyl-Gruppen (720, 750 und 2880 cm<sup>-1</sup>).

#### Arbeitsvorschrift

5 g *N*-Vinylcarbazol löst man in 100 ml CCl<sub>4</sub>, leitet 3 g S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ein und läßt die Mischung 12 Std. stehen. Man erhält 8 g olivgrünes Polymeres, das 1 Std. mit einer 10-proz. wäßrigen Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung gekocht wird. Nach Filtern, Waschen und Trocknen hinterbleiben 7.5 g braunes Pulver, Fp = 190 bis 220 °C, Löslichkeit in Dioxan: 1 g/100 ml, in Toluol: 0.5 g/100 ml.

Eingegangen am 31. Juli 1969, ergänzt am 1. September [Z 81]

[\*] Dr. inż. J. Pięlichowski  
Instytut Ciękiej Syntezy Organicznej  
Blachownia Sl. k/Kędzierzyna (Polen)

- [1] J. B. Conant, E. B. Hartshorn u. G. O. Richardson, J. Amer. chem. Soc. 42, 585 (1920).
- [2] R. C. Fuson, C. C. Price, R. A. Bauman, O. H. Bullitt, W. R. Hatchard u. E. W. Maynard, J. org. Chemistry 11, 469 (1946).
- [3] L. J. Bellamy: The Infra-red Spectra of Complex Molecules. Methuen, London 1959, S. 352.

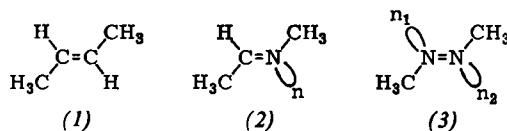
## Über die Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare im Azomethan<sup>[1]</sup>

Von E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung [\*]

Das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronenpaaren n<sub>1</sub> und n<sub>2</sub> der *trans*-konfigurierten Azo-gruppe in aromatischen und aliphatischen Azoverbindungen ist seit langem Gegenstand zahlreicher Diskussionen. Aus elektronen-spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen wurden für die Aufspaltung der Niveaus der beiden Linearkombinationen

$$n_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (n_1 + n_2), (A_g); \quad n_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (n_1 - n_2), (B_u)$$

Werte zwischen 0 und 7 eV abgeleitet<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun über das Ergebnis, welches an *trans*-Azomethan (3) mit der Photoelektron-Spektroskopie<sup>[3]</sup> erhalten wurde<sup>[4]</sup>. Zum Vergleich haben wir die Photoelektron-Spektren von *trans*-2-Buten (1) und von *trans*-N-Äthyliden-methylamin (2) herangezogen.



Das  $\pi$ -Ionisationspotential  $\pi$ -IP (alle Werte beziehen sich jeweils auf die entsprechenden Bandenmaxima; vertikale Ionisation) verschiebt sich beim sukzessiven Ersatz der C- durch N-Atome nach höheren Werten:  $\pi$ -IP(1) = 9.11 eV;  $\pi$ -IP(2) = 10.66 eV;  $\pi$ -IP(3) = 11.84 eV. Bei (1) und (3) zeigt die entsprechende Bande eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur mit einer Aufspaltung von 0.17 bzw. 0.15 eV. (Charakteristische Strettschwingungsfrequenzen der nicht-ionisierten Doppelbindungen im Grundzustand: (1) C=C: 0.21 eV<sup>[5]</sup>; (3) N=N: 0.17 eV<sup>[6]</sup>.) Die höheren  $\sigma$ -Ionisationspotentiale verlagern sich in der Reihe (1), (2), (3) ebenfalls nach höheren Werten, wobei der Habitus des  $\sigma$ -Bandenzugs im wesentlichen erhalten bleibt.

Die im Spektrum von (2) bei 9.49 eV auftretende Bande muß deshalb der Ionisation eines der einsamen Elektronen im Orbital n zugeordnet werden.

Im Spektrum von (3) liegt die erste Bande bei 8.98 eV, d. h. bei einem niedrigeren Wert als im Spektrum von (2). Dies weist bereits auf eine starke Aufspaltung der Orbitale n<sub>+</sub> und n<sub>-</sub> hin, wobei — aufgrund theoretischer Berechnungen — die genannte Bande der Ionisation aus n<sub>+</sub> zugeordnet wird: n<sub>+</sub>-IP = 8.98 eV. Die Bande, die der Ionisation aus dem energetisch tiefer liegenden Orbital n<sub>-</sub> entspricht, findet man bei 12.3 eV. Sie fällt teilweise mit der  $\pi$ -Bande bei 11.84 eV zusammen, so daß das n<sub>-</sub>-Ionisationspotential nur auf etwa  $\pm 0.2$  eV festgelegt werden kann: n<sub>-</sub>-IP = 12.3  $\pm$  0.2 eV. Aus diesen Werten ergibt sich die gesuchte Aufspaltung zu

$$\Delta = n_- \text{-IP} - n_+ \text{-IP} = 3.3 \pm 0.2 \text{ eV}$$

Semi-empirische SCF-MO-Berechnungen nach dem MINDO/1-Verfahren<sup>[7]</sup> stimmen qualitativ mit den experimentellen Ergebnissen überein, sowohl was die Zuordnung der Banden als auch was die Größenordnung der beobachteten Verschiebungen und Aufspaltungen betrifft. Im speziellen wird für (3) eine Aufspaltung  $\Delta$  (berechnet) = 2.2 eV vorausgesagt, die gegenüber Änderungen des Winkels C—N=N im Bereich 110 bis 130° relativ unempfindlich ist.

Eingegangen am 25. August 1969 [Z 83]

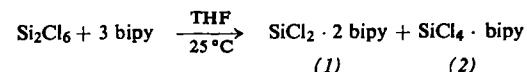
[\*] Dr. E. Haselbach, Dr. J. A. Hashmall, Prof. Dr. E. Heilbronner und Dipl.-Chem. V. Hornung  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
CH-4056 Basel, Klingenbergsstraße 80 (Schweiz)

- [1] 4. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts 4651 des Schweizerischen Nationalfonds. — 3. Mitteilung: P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, Tetrahedron Letters 1969, 4025.
- [2] Vgl. z. B.: H. H. Jaffé, Si-Jung Yeh u. R. W. Gardner, J. molecular Spectroscopy 2, 120 (1958); R. Hochstrasser u. S. Lower, J. chem. Physics 35, 3505 (1962); G. Kortüm u. H. Rau, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 976 (1964); M. B. Robin, R. R. Hart u. N. A. Kuebler, J. Amer. chem. Soc. 89, 1564 (1967); M. B. Robin u. W. T. Simpson, J. chem. Physics 36, 580 (1962).
- [3] D. W. Turner, Proc. Roy. Soc. (London) A 307, 15 (1968).
- [4] Die Photoelektron-Spektren wurden auf einem modifizierten Gerät der Fa. Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) aufgenommen.
- [5] K. Nakanishi: Infrared Absorption Spectroscopy. Holden Day, San Francisco 1962, S. 24.
- [6] E. J. Blau, B. F. Hochheimer u. H. J. Unger, J. chem. Physics 34, 1061 (1961).
- [7] M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw Hill, New York 1969, S. 447.

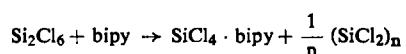
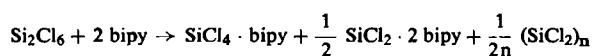
## Bildung eines Silylenkomplexes beim base-katalysierten Zerfall des Hexachlorsilans

Von D. Kummer und H. Köster [\*]

Aus Hexachlorsilan und 2,2'-Bipyridyl (bipy) entsteht in Pentan ein gelblich-weißes, stabiles 1 : 1-Addukt<sup>[1,2]</sup>, während in Tetrahydrofuran (THF) schon bei 25 °C rasch Grünfärbung eintritt<sup>[1]</sup>. Wir konnten bei der Untersuchung dieser Reaktion jetzt durch Umsetzung von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und bipy im Molverhältnis 1 : 3 SiCl<sub>2</sub> · 2 bipy (1) isolieren. Damit ist erstmalig der direkte Nachweis einer base-katalysierten Disproportionierung von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> gelungen, die über eine SiCl<sub>2</sub>-Zwischenstufe verläuft (vgl. dazu<sup>[3]</sup>).

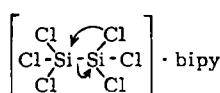


Beide Reaktionsprodukte bilden sich quantitativ und fallen als grüner Niederschlag aus. Bei anderen Molverhältnissen von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und bipy (1 : 1 bis 1 : 3) entsteht in jedem Fall jeweils 1 mol (2) pro mol Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, da es schwerlöslicher als (1) ist, z. B.:



Im letzten Fall ist der Niederschlag nahezu farblos. Das formale  $(\text{SiCl}_2)_n$  wurde nicht untersucht. Die Verbindung (1) löst sich wenig in Benzol<sup>[4]</sup> und kann durch Extraktion vom praktisch unlöslichen (2) getrennt werden. Analysen und Röntgenpulverdiagramme bestätigten das Vorliegen der beiden Substanzen. Das Debyeogramm von (1) ist identisch mit dem des nach Herzog<sup>[4]</sup> aus  $\text{SiCl}_4 \cdot \text{bipy}$  und  $\text{Li}_2 \cdot \text{bipy}$  dargestellten  $\text{SiCl}_2 \cdot 2 \text{bipy}$ .

Die Verbindung (1) entsteht nach unseren bisherigen Untersuchungen über eine  $\alpha$ -Eliminierung.



Bei der Umlagerung kann ein Zwischenprodukt nachgewiesen werden, das nach den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dem Produkt der langsamen Zersetzung von  $(\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si})_2 \cdot \text{bipy}$ <sup>[1]</sup> entspricht; die Disproportionierung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  und  $(\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si})_2$  läuft daher gleichartig ab.

Im Hinblick auf die Ergebnisse, die für die Disproportionierung von  $[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2$  mitgeteilt wurden<sup>[3]</sup> und die auf einen anderen Reaktionsverlauf hinweisen, müssen weitere Untersuchungen zeigen, inwieweit der jetzt von uns gefundene Reaktionsweg auch bei anderen base-katalysierten Disproportionierungen von Disilanan gilt.

#### Dichlorsilylen-2-Bipyridyl (1)

Auf eine Lösung von 6.28 g (40.2 mmol) bipy in 100 ml THF werden bei verminderter Druck 3.60 g (13.4 mmol)  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  kondensiert. Nach dem Aufstauen auf 25 °C wird die fast farblose Reaktionsmischung (Lösung und weißer Niederschlag) während weniger Minuten dunkelgrün. Nach 6 Std. saugt man die Lösung ab und extrahiert den dunkelgrünen Rückstand mit 100 ml Benzol solange bei 30 °C, bis die zunächst grün abfließende Extraktionsflüssigkeit farblos ist (in diesem Fall 25 Tage); Erwärmen auf 40–50 °C beschleunigt die Extraktion. Aus dem eingeengten Extrakt konnten 4.2, aus der ursprünglichen Reaktionslösung weitere 0.8 g (1) isoliert werden, so daß die Gesamtausbeute 5.0 g (90%) beträgt. Als schwach grün gefärbter Extraktionsrückstand verbleiben 4.7 g (ber. für (2) 4.37 g). Wegen der extremen Feuchtigkeits- und Sauerstoffempfindlichkeit der Produkte werden alle Operationen in Ganzglasapparaturen mit Zerschlagventilen durchgeführt.

Debyeogramm ( $\text{CuK}\alpha$ ): 6.00 sst, 7.25 m, 7.80 st, 8.60 s, 9.05 m, 9.70 m, 11.20 st, 11.60 m, 12.30 st, 12.85 s, 13.75 st, 14.40 ss, 15.00 st, 16.00 st, 17.30 ss, 18.10 s, 18.20 s, 19.00 ss, 19.70 m, 20.60 ss, 21.10 s, 22.30 m, 22.80 m, 23.30 s, 25.20 s, 26.00 ss, 28.10 ss, 28.80 s, 29.5 ss, 30.5 ss, 33.4 s.

Eingegangen am 28. August 1969 [Z 84]

[\*] Doz. Dr. D. Kummer und Dipl.-Chem. H. Köster  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe 1, Englerstraße 11

[1] 2. Mitteilung zur Chemie der Halogensilan-Addukte. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 1. Mitteilung: D. Kummer, H. Köster u. M. Speck, Angew. Chem. 81, 574 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 599 (1969).

[2]  $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{bipy}$  wurde nach persönlicher Mitteilung von Dr. T. D. Coyle, National Bureau of Standards (N.B.S.), unabhängig von uns auch von F. E. Brinckman (N.B.S.) auf gleiche Weise dargestellt.

[3] W. H. Atwell u. D. R. Weyenberg, J. organometallic Chem. 7, 71 (1967); Angew. Chem. 81, 469 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 599 (1969); D. R. Weyenberg, Plenarvortrag, 2. Internat. Sypos. Organosiliciumchemie, Bordeaux 1968.

[4] S. Herzog u. F. Krebs, Z. Chem. 8, 149 (1968).

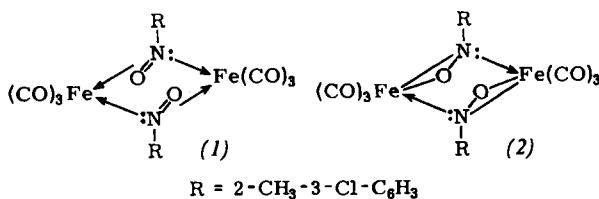
#### Kristallstruktur von Bis(tricarbonyl-2-methyl-3-chlor-nitrosobenzoleisen)

Von M. J. Barrow und O. S. Mills [\*]

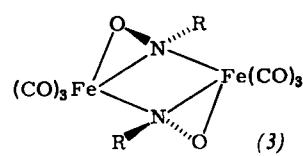
Die Einwirkung von  $\gamma$ - oder UV-Strahlung auf Nitrobenzole in Gegenwart von Pentacarbonyleisen erzeugt Tricarbonylnitrosobenzoleisen-Komplexe<sup>[1]</sup>. Ihren kolligativen Eigenschaften ist zu entnehmen, daß diese Komplexe in Abhängigkeit vom verwendeten Nitrobenzol-Derivat monomer oder dimer sind. Aufgrund der IR- und UV-Spektren konnte die Molekülstruktur nicht eindeutig gesichert werden. Später wurde mit Hilfe des Mößbauer-Effekts gezeigt<sup>[2]</sup>, daß im Falle dimerer Komplexe beide Fe-Atome identisch koordiniert sein müssen. Die einzige derartige Verbindung, die unseres Wissens bisher in einer für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeigneten Form kristallisiert<sup>[3]</sup>, entsteht aus 2-Methyl-3-chlor-nitrobenzol.

Dieser Komplex ( $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClFeNO}_4$ )<sub>n</sub>, Mol.-Gew. = n · 295.5, kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $C_{2h}$ , Nr. 14) mit  $a = 18.26$ ,  $b = 7.25$ ,  $c = 8.71 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 90.85^\circ$ ;  $V = 1151 \text{ \AA}^3$ ;  $d_{\text{ber}} = 1.71 \text{ gcm}^{-3}$ ;  $Z = 4$  oder 2 für  $n = 1$  bzw. 2. Die Strukturbestimmung nach konventionellen Fourier-Methoden (1008 Reflexe; Übereinstimmungsfaktor gegenwärtig  $R = 0.11$ ) ergibt ein dimeres Molekül; der Raumgruppe entsprechend muß es zentrosymmetrisch sein, was mit dem Ergebnis der Mößbauer-Untersuchung übereinstimmt. Das Massenspektrum (70 eV) zeigt die Massenlinie für das Monomerion und Signale geringer Intensität bei bis zu 50% größeren  $m/e$ -Werten, woraus auf die leichte Dissoziation des Dimeren geschlossen werden kann.

Die Struktur (vgl. Formel (3)) hat zwei neuartige Merkmale. Die Tricarbonyleisen-Gruppen sind über zwei Nitrosobenzol-Brücken verknüpft, worin aber nur die N-Atome an beide



$R = 2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{C}_6\text{H}_3$



Fe-Atome gebunden sind. Der so gebildete viergliedrige Ring ist exakt planar mit einer Kantenlänge von 2.00(3) Å; ähnliche Werte (1.96–2.02 Å) wurden auch an anderen N-verbrückten Bis(tricarbonyleisen)-Komplexen gefunden<sup>[4–8]</sup>. Die NO-Gruppen sind unsymmetrisch zwischen den Fe-Atomen angeordnet: die Abstände O–Fe<sup>I</sup> und O–Fe<sup>II</sup> betragen 1.91 bzw. 2.7 Å. Der kürzere Abstand ist kleiner als die O–Fe-Abstände in Bis(tricarbonyl- $\mu$ -phenoxycarben-eisen)<sup>[9]</sup> (1.97), Tri-2,4-pentandionatoeisen<sup>[10]</sup> (1.99) und Tri-N-nitrosophenylhydroxylamineisen<sup>[11]</sup> (2.00 Å), wo die Bindungen kovalenten Charakter haben. Die Fe–O- und Fe–N-Abstände lassen sich anhand der Strukturformeln (1) bzw. (2) mit einer  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung zwischen der NO-Gruppe und dem Metallatom bzw. zwei  $\sigma$ -Bindungen diskutieren. Der N–O-Abstand, gegenwärtig 1.39 Å, gehört zu den größten bisher beobachteten und spricht zugunsten Formel (2).

Alle bekannten Eisenkomplexe mit C- oder N-Brücken haben Metall-Metall-Abstände, die als Fe–Fe-Bindungen aufgefaßt werden können. Das ruft die Frage hervor, ob diese Fe–Fe-Bindungslängen notwendige Konsequenzen aus der Anwesenheit der Brückennitratome sind oder nicht, d.h. ist der