

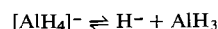
Wir stimmen deshalb mit diesen Autoren darin überein, daß das fragliche Radikal, im folgenden mit X bezeichnet, nicht Benzol(—) mit aufgehobener Entartung ist, sondern ein Folgeprodukt mit dem Lösungsmittel. Um diese These durch weitere Experimente zu erhärten, haben wir die g-Faktoren von Benzol(—) und von X (relativer Fehler ± 2.5 ppm) bei verschiedenen Temperaturen gemessen (zur Messung vgl. [4]); sie zeigen eine schwache, aber signifikante Temperaturabhängigkeit (Tabelle 1); für den Vergleich beider Radikale werden die Werte für ca. -30°C herangezogen (Abb. 1).

Nach Stone^[5] ist die Abweichung des g-Faktors vom Wert des freien Elektrons $g_0 = 2.002319$ eine lineare Funktion des Hückelschen Energiekoeffizienten λ des tiefsten halbbesetzten π -Orbitals. Für unsere Meßanordnung hat die Stonesche Gerade die analytische Form

$\Delta g = [(31.2 \pm 0.4) - (15.1 \pm 0.7)\lambda] \cdot 10^{-5}$ [6], wie durch Nachmessung der g-Faktoren von Anthracen(—) (2.002699) und Anthracen(+) (2.002566) verifiziert wurde.

Ordnet man das X-Spektrum einem nichtentarteten Zustand des Benzols(—) zu, so sollte sich $|\lambda|$ um ca. 0.07 verringern (dieser Abschätzung liegt eine Energieabsenkung des symmetrischen MOs um 500 cm^{-1} [7] und ein Resonanzintegral von -20 kcal/mol [8] zugrunde). Damit müßte der g-Faktor des X-Spektrums um ca. 5 ppm kleiner sein als der g-Faktor von Benzol(—). Das Gegenteil wird beobachtet (Tabelle und Abb. 1). Falls ein Alkalimetall-Ionenpaar vorliegt, sollte der g-Faktor noch kleiner sein [9]. Gegen die Annahme, es handle sich bei X um isoliertes Benzol(—)/Gegenion mit aufgehobener Entartung spricht neben den experimentellen Befunden (vgl. [3]) auch der Umstand, daß LiCl-Zusatz bei K/Na-vorbehandelten Lösungsmitteln das X-Spektrum nicht hervorbringt (obwohl die dann auftretende HFS im Septett „Kontakt“ nahelegt [10]). Der große g-Faktor von X widerspricht — wie der mißglückte Simulationsversuch — der Annahme eines Ionenpaares und deutet vielmehr auf ein Folgeprodukt hin. Wäre das Radikal X ein reiner Kohlenwasserstoff, so sollte $|\lambda|$ ebenfalls kleiner sein als 1; ein derartiges Folgeprodukt sollte im Rahmen der Stoneschen Theorie einen kleineren g-Faktor haben als Benzol(—).

Wir nehmen an, daß das X-Spektrum auf ein bisher noch unbekanntes Folgeprodukt des Benzols(—) mit dem Lösungsmittel zurückgeht, dessen Bildung durch LiAlH_4 begünstigt wird, und bei dem das ungepaarte Elektron zu einem geringen Bruchteil in die p-Orbitale des Sauerstoffs delokalisieren kann. Es ist denkbar, daß auch Al-Kerne ($I = 5/2$, $\mu = 3.64\text{ m}_N$) zur HFS-Wechselwirkung in diesem Folgeprodukt beitragen, denn nach Paddock^[11] liegt in ätherartigen Lösungsmitteln ein Gleichgewicht



vor, wobei der Äther mit AlH_3 koordiniert und das Gleichgewicht nach rechts verschiebt; bei der Destillation findet man AlH_3 im Destillat [10, 11].

Eingegangen am 5. August, ergänzt am 14. Oktober 1969 [Z 116]

[*] Dipl.-Phys. J. Kelm und Priv.-Doz. Dr. K. Möbius [**] II. Physikalisches Institut der Freien Universität 1 Berlin 33, Boltzmannstraße 20

[**] Z. Zi.: Department of Chemistry University of California Riverside, Calif. 92502 (USA).

[***] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] a) W. Köhnlein, K. W. Böldeker u. U. Schindewolf, Angew. Chem. 79, 318 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 360 (1967); b) K. W. Böldeker, G. Lang u. U. Schindewolf, Angew. Chem. 80, 998 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 954 (1968).

[2] G. L. Malinoski jr. u. W. H. Bruning, Angew. Chem. 80, 996 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 953 (1968).

[3] Pamela Wormington u. J. R. Bolton, Angew. Chem. 80, 997 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 954 (1968).

[4] E. Klein, K. Möbius u. H. Winterhoff, Z. Naturforsch. 22a, 1704 (1967).

[5] A. J. Stone, Molecular Physics 6, 509 (1963); 7, 311 (1964).

[6] K. Möbius u. M. Plato, Z. Naturforsch. 24a, 1078 (1969).

[7] H. M. McConnell u. A. D. McLachlan, J. chem. Physics 34, 1 (1961).

[8] G. W. Wheland: Resonance in Organic Chemistry. Wiley, New York 1955, S. 384.

[9] C. L. Dodson u. A. H. Reddoch, J. chem. Physics 48, 3226 (1968).

[10] K. W. Böldeker, persönliche Mitteilung.

[11] N. L. Paddock, Nature (London) 167, 1070 (1951).

Vorsicht bei der Herstellung von Lösungen wasserfreier Perchlorsäure in Methylenchlorid

Von H. Musso und B. Bock^[*]

Beim Versuch, nach den Angaben in der Literatur^[1] eine Lösung von wasserfreier Perchlorsäure in Methylenchlorid herzustellen, ereignete sich eine heftige Explosion, die einen Abzug völlig zerstörte. Genau nach der Vorschrift wurde eine Mischung aus 25-proz. Oleum und 70-proz. Perchlorsäure bereitet und am nächsten Morgen mit trockenem Methylenchlorid perforiert. Nachdem die Apparatur ca. eine Stunde in Betrieb war und das Methylenchlorid ruhig siedete, begann die Mischung im nicht geheizten Perforationskolben an der Phasengrenze zum Methylenchlorid plötzlich zu sieden und explodierte sofort. Das Methylenchlorid war frisch über P_4O_{10} destilliert und enthielt keine gaschromatographisch nachweisbaren Verunreinigungen.

Es wird dringend empfohlen, dieses Verfahren nur mit kleinen Mengen und unter extremen Vorsichtsmaßnahmen anzuwenden sowie den Perforationskolben zu kühlen.

Eingegangen am 20. November 1969 [Z 120]

[*] Prof. Dr. H. Musso und cand. chem. B. Bock Institut für Organische Chemie der Universität 75 Karlsruhe 1, Richard-Willstätter-Allee

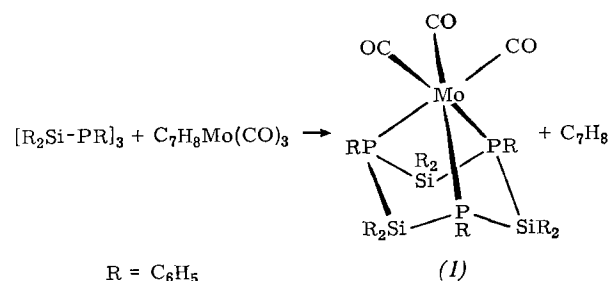
[1] F. Klages u. P. Hegenberg, Angew. Chem. 74, 902 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 659 (1962).

Nonaphenylcyclotrisilaphosphan-tricarbonylmolybdän(0) [***]

Von H. Schumann und H. Benda^[*]

Hexamethylcyclotrisilazan-trichlorotitan(III) und -vanadin(III) sind bekannt^[2]. Hingegen gelang es bisher nicht, Cyclotrisilazane oder analoge cyclische Verbindungen mit Elementen der IV. und V. Hauptgruppe als dreizählige Liganden an Übergangsmetallcarbonyle zu binden.

Wir konnten jetzt als ersten derartigen Komplex Nonaphenylcyclotrisilaphosphan-tricarbonylmolybdän(0) (1) durch Umsetzung von Nonaphenylcyclotrisilaphosphan^[3] mit Cycloheptatrien-tricarbonylmolybdän darstellen.



Leuchtend gelbe Kristalle von (1) entstehen mit 52% Ausbeute; sie sind in Tetrahydrofuran und heißem Benzol gut löslich, luftempfindlich und zersetzen sich oberhalb 165°C langsam unter Schwarzfärbung. Das IR-Spektrum^[4] zeigt zwei scharfe νCO -Banden bei 1931 und 1838 cm^{-1} sowie drei

vSiP-Banden bei 393, 333 und 305 cm^{-1} , entsprechend einer oktaedrischen Struktur des Molybdän-Komplexes (C_{3v}) mit dem Silylphosphin in Sessel-Konformation als dreizähligem Liganden. Die vollständigen Elementaranalysen und das kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht sind damit im Einklang.

Versuche zur Darstellung analoger Germyl- und Stannylphosphin-tricarbonylmolybdän-Komplexe sowie entsprechender Chrom- und Wolfram-Verbindungen führten bisher nur zu komplizierten Produktgemischen.

Arbeitsvorschrift:

Man vereinigt unter Sauerstoffausschluß Lösungen von 3 mmol Nonaphenylcyclotrisilaphosphan^[**] in 20 ml Tetrahydrofuran und 3 mmol Cycloheptatrien-tricarbonylmolybdän in 30 ml Methylcyclohexan. Das anfangs dunkelrote Reaktionsgemisch hellt sich im Verlauf 25-stündigen Rührens bei 50 °C auf, wobei ein gelber Niederschlag von (1) ausfällt, der durch Umkristallisieren aus warmem Benzol gereinigt wird.

Eingegangen am 4. November 1969 [Z 122]

[*] Doz. Dr. H. Schumann und Dr. H. Benda
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] In Analogie zu den in die Nomenklatur-Empfehlungen der IUPAC aufgenommenen Bezeichnungen „Cyclosiloxane, -silathiane und -silazane“ wird für Nonaphenyl-1,3,5-triphosphat, 2,4,6-trisilacyclohexan der Name Nonaphenylcyclotrisilaphosphan gebraucht.

[1] 6. Mitteilung über organometallphosphin-substituierte Übergangsmetallkomplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 5. Mitteilung: H. Schumann, L. Rösch u. O. Stelzer, J. organometallic Chem., im Druck.

[2] G. R. Willey, J. Amer. chem. Soc. 90, 3362 (1968).

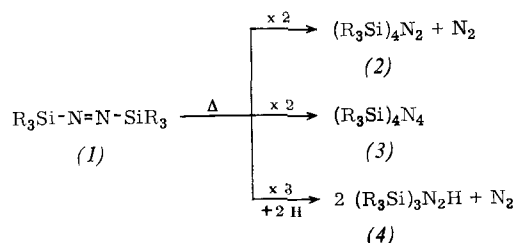
[3] H. Schumann u. H. Benda, unveröffentlicht.

[4] Perkin-Elmer 221 und 337; Nujol-Suspension, kapillar.

1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen^[1]

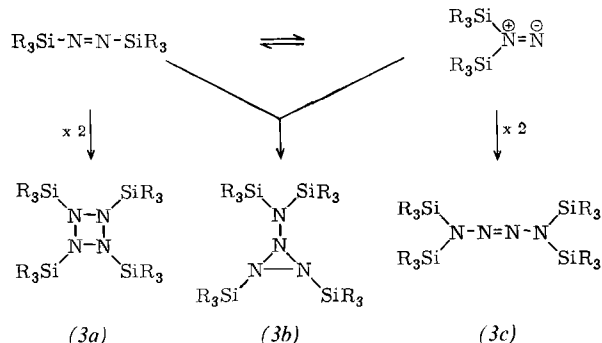
Von N. Wiberg und W. Uhlenbrock^[*]

Die thermische Zersetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin (1) unterhalb 0 °C ergibt fast ausschließlich Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin (2) und Stickstoff^[2]. Mit steigender Thermolysetemperatur nimmt — wie wir nun fanden — die Ausbeute an diesen Produkten ab; es entstehen dafür andere Thermolyseprodukte, insbesondere eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{R}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ (3) ($\text{R} = \text{CH}_3$; Elementaranalyse, Massenspektrum) sowie Tris(trimethylsilyl)hydrazin (4).



Der zur Bildung von (4) benötigte Wasserstoff stammt aus Methylgruppen; die vom Wasserstoffentzug betroffenen Moleküle reagieren zu bisher nicht näher untersuchten Folgeprodukten weiter.

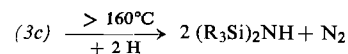
Die Verbindung (3) weist im ^1H -NMR-Spektrum ein einziges Signal im $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Bereich auf [$\delta = -16.7$ Hz, gegen TMS (intern) in Benzol^[3]]. Von den formal möglichen Isomeren (3a) bis (3c) kommt somit (3b) nicht infrage [gleiches gilt für die Verbindung $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiR}_3)-\text{N}=\text{N}(\text{SiR}_3)$]. Aufgrund der IR- und Raman-Spektren läßt sich auch (3a)



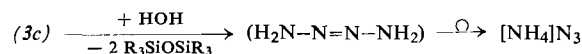
zugunsten von (3c) ausschließen: besonders die Lage, Intensität und Polarisation einer Bande bei 1444 cm^{-1} , die im Raman-Spektrum von (2) fehlt^[4], sprechen eindeutig für ein Atomgerüst mit einer $\text{N}=\text{N}$ -Bindung. Die 2-Tetrazen-Struktur (3c) wird ebenfalls durch das Elektronenspektrum der Verbindung wahrscheinlich gemacht: wie bei organischen Tetrazenen^[5] beobachtet man bei ca. 280 nm einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang mittlerer Intensität, $\lambda_{\text{max}} = 293$ nm ($\epsilon = 5820$).

Das aus den Schwingungsspektren hervorgehende Alternativverbot sowie das geringe Dipolmoment von $\mu = 0.45$ D^[3] weisen überdies darauf hin, daß (3c) in der *trans*-Konfiguration (C_{2h}) vorliegt.

Das farblose, kristalline, bei 38–39 °C schmelzende^[3], bei etwa 70 °C sublimierende^[3] Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen ist die erste Silylstickstoffverbindung mit einer viergliedrigen Stickstoffkette. Sie zersetzt sich sehr langsam oberhalb ≈ 160 °C, hauptsächlich unter Bildung von Hexamethyldisilazan und Stickstoff.



Der Wasserstofftransfer führt wie im Falle der Thermolyse von (1) zur Bildung nicht näher untersuchter Nebenprodukte. (3c) reagiert unter Normalbedingungen nicht mit Sauerstoff und ist gegenüber Wasser bis mindestens 130 °C stabil. Bei Säurekatalyse wird (3c) zu Ammoniumazid und Hexamethyldisiloxan hydrolysiert.



Arbeitsvorschrift:

In einem extrem trockenen, verschlossenen Bombenrohr werden 36.17 g (207.5 mmol) reines (1)^[2] in 200 g Benzol 1 Std. auf 150–160 °C erhitzt; hierbei werden 32.3% des Verbindungsstickstoffs frei. Bei der fraktionierenden Destillation erhält man bei 65–75 °C und ca. 10^{-3} Torr ein farbloses Gemisch von (2) und (3), woraus sich durch mehrmaliges Umkristallisieren bei –78 °C aus Pentan 5.10 g (14.63 mmol; Ausbeute 14.1%) reines (3) isolieren lassen.

Eingegangen am 3. November 1969 [Z 123]

[*] Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg und Dipl.-Chem. W. Uhlenbrock
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 5. Mitteilung über Derivate des Diimins. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. — 4. Mitteilung: H. Seidl, H. Bock, N. Wiberg u. M. Veith, Angew. Chem. 82, 42 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, (1970), im Druck.

[2] N. Wiberg, W.-Ch. Joo u. W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 80, 661 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 640 (1968).

[3] Zum Vergleich seien einige Daten der Verbindung (2) angegeben: ^1H -NMR: $\delta = -13.5$ Hz, gegen TMS (Benzol); $\mu = 0.00$ D; $\text{Fp} = 286$ °C, Subl.-Pkt. = 65 °C/ca. 10^{-3} Torr.

[4] Vgl. K. Seppelt u. W. Sundermeyer, Chem. Ber. 102, 1247 (1969).

[5] W. R. McBride u. E. M. Bens, J. Amer. chem. Soc. 81, 5546 (1959).