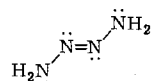


- [2] N. Wiberg, H. Bachhuber u. G. Fischer, Angew. Chem. 84, 889 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 829 (1972); N. Wiberg, G. Fischer u. H. Bachhuber, Chem. Ber. 107, 1456 (1974).  
 [3] N. Wiberg u. W. Uhlenbrock, J. Organometal. Chem. 70, 239 (1974).  
 [4] N. Wiberg u. W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 82, 47 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 70 (1970).  
 [5] N. Wiberg u. S. K. Vasisht, unveröffentlicht.  
 [6] M. Veith, Acta Crystallogr., im Druck.  
 [7] Die Aminstickstoffatome im *trans*-2-Tetrazen sind höchstwahrscheinlich nicht  $sp^2$ -, sondern  $sp^3$ -hybridisiert: vgl. J. Kroner, N. Wiberg u. H. Bayer, Angew. Chem. 87, 1203 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 3 (1975).  
 [8] Zu Zerfall, Isomerisierung und anderen Zersetzungsmöglichkeiten von Azoverbindungen vgl. [3].

## Photoelektronen-Spektrum von Tetrazen<sup>[1]</sup>

Von Jürgen Kroner, Nils Wiberg und Heiner Bayer<sup>[\*]</sup>

Dem kürzlich erstmals isolierten Stickstoffwasserstoff  $N_4H_4$  kommt die geometrische Struktur eines *trans*-2-Tetrazens zu<sup>[1]</sup>.



Um auch erste Informationen über seine elektronische Struktur zu erhalten, haben wir das Photoelektronen(PE)-Spektrum des Tetrazens aufgenommen<sup>[2]</sup>. Es weist im Energiebereich bis 21.21 eV acht Banden auf (Abb. 1), die sich über eine qualitative MO-Betrachtung zuordnen lassen (Abb. 2).

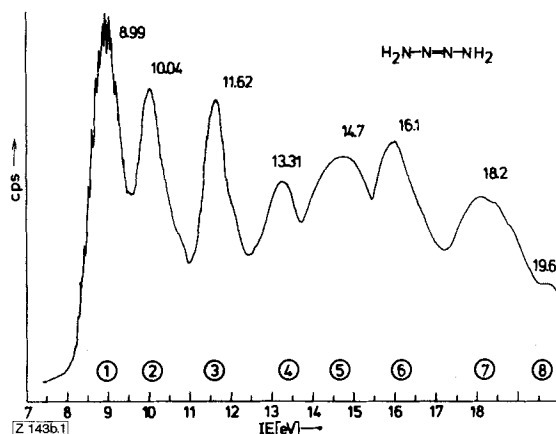


Abb. 1. Photoelektronenspektrum des *trans*-2-Tetrazens.

Die Ableitung der Orbitalsequenz des Tetrazens (Abb. 2) basiert auf den vertikalen Ionisierungsenergien von *trans*-Azomethan<sup>[3a]</sup> und Ammoniak<sup>[3b]</sup> unter Berücksichtigung induktiver Effekte von Azo- (-I) und Aminogruppen (+I).

Zweifellos ist die erste PE-Bande des Tetrazens nach Form und Schwingungsfeinstruktur ( $\nu^0 = 650 \text{ cm}^{-1}$ , ca. 15 Progressionen; vgl. auch Ammoniak<sup>[3b]</sup> sowie Cyanamid<sup>[3c]</sup>) der Ionisierung des  $\pi_3$ -Orbitals zuzuschreiben. Bei Berücksichtigung des induktiven Effektes ( $\text{CH}_3 \rightarrow \text{NH}_2$ ) sowie einer geringen Wechselwirkung zwischen dem n-Orbital der Azogruppe und – energetisch tiefliegenden –  $\sigma$ -Orbitalen der Aminogruppen ( $IE_{\sigma^{\text{NH}_3}} = 15.8 \text{ eV}^{[3b]}$ ) sollte die zweite Bande auf eine Ionisierung des  $n_+$ -Orbitals der Azogruppe zurückgehen. Setzt man näherungsweise eine gleiche induktive Absenkung von  $n_+$  und  $n_-$  beim Übergang von Azomethan zum Tetrazen voraus

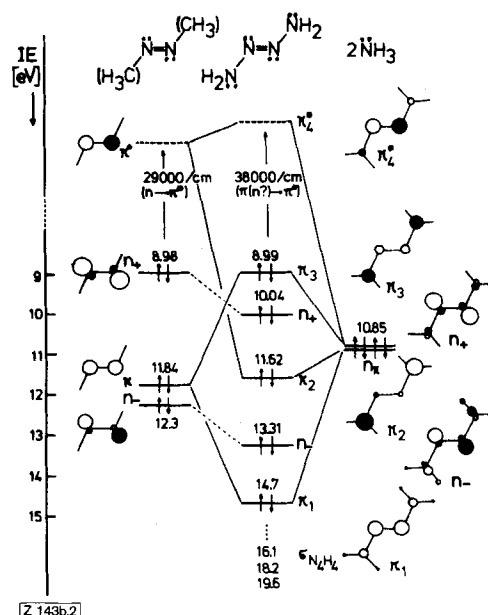


Abb. 2. MO-Schema zur n- und  $\pi$ -Wechselwirkung in *trans*-2-Tetrazen (vertikale Ionisierungsenergien in eV).

( $\approx 1 \text{ eV}$ ), kann die vierte Bande der Ionisierung der zugehörigen  $n_-$ -Kombination zugeordnet werden<sup>[4]</sup>. Damit ist die dritte PE-Bande  $\pi_2$  zuzuschreiben, das symmetriegericht mit dem  $\pi^*$ -Orbital der Azogruppe mischt. Für  $\pi_1$  verbleibt die fünfte PE-Bande.

Das qualitativ abgeleitete Wechselwirkungsdiagramm (Abb. 2) konnte durch CNDO/S-Rechnungen<sup>[5]</sup> unter Annahme „pyramidaler“ Amino-Stickstoffatome bestätigt werden:  $\pi_3$  (8.51),  $n_+$  (10.13),  $\pi_2$  (11.67),  $n_-$  (13.92),  $\pi_1$  (14.44 eV); mit „planarem“ Amino-Stickstoff war keine vergleichbare Übereinstimmung von Orbital- und Ionisierungsenergien zu erreichen. Die Brauchbarkeit des Rechenmodells zeigt sich weiterhin in der Vorhersage der drei  $\sigma$ -Orbitalionisierungen des Tetrazens [ $\sigma_{\text{NNNN}}$  (15.50),  $\sigma_{\text{NH}_2}$  (19.88, 19.89 eV)], die mit den vertikalen Ionisierungsenergien (Abb. 1) befriedigend korrelieren.

Dem Photoelektronen-Spektrum sowie dem Molekülorbital-Schema lassen sich u. a. entnehmen:

1. Durch  $\pi$ -Wechselwirkung von  $\pi$ -Orbitalen der Azogruppe und  $n_\pi$ -Orbitalen der Aminogruppen avanciert ein Tetrazen-Orbital vom  $\pi$ -Typ zum höchsten besetzten Orbital. Dieser Befund steht im Gegensatz zu bisher Bekanntem, wonach in Verbindungen des Typs  $\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$  die Lagen der n- und  $\pi$ -Orbitale durch elektronische Wechselwirkungen von Azogruppe und Substituenten X zwar erheblich beeinflusst werden, die höchsten besetzten Orbitale aber stets vom  $n_\sigma$ -Typ sind. Damit trägt die für Tetrazen PE-spektroskopisch abgeleitete Orbitalsequenz auch zum Verständnis der UV-Spektren aminosubstituierter  $\pi$ -Elektronensysteme bei: Während in Azoverbindungen  $\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$  ( $\text{X} \neq \text{NR}_2$ ) intensitätsschwache  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge auftreten<sup>[6]</sup>, bedingen die niedrigen Ionisierungsenergien der obersten besetzten  $\pi$ -Orbitale in substituierten Tetrazenen<sup>[7]</sup> und Triazenen<sup>[7]</sup> eine Koinzidenz von  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Banden. Entsprechendes gilt für Azobenzol/Aminoazobenzole<sup>[7, 8]</sup> sowie Chinone/Aminoquinone<sup>[3b, 6b, 9]</sup>.

2. Die überraschend große  $\pi$ -Konjugation längs der Stickstoffkette des Tetrazens (vgl. Abb. 2)<sup>[10]</sup> muß sich nicht zwangsläufig in einer ausgeprägten Bindungsverkürzung (Bindungsverlängerung) der NN-Einfachbindungen (-Doppelbindung) auswirken, da das ebenfalls stark delokalisierte Elektronenpaar im  $\pi_3$ -Orbital dieser Änderung der Bindungsabstände entgegenwirkt. Ein Tetrazen-Kation  $\text{N}_4\text{H}_4^+$  sollte jedoch wesentlich

[\*] Dr. J. Kroner, Prof. Dr. N. Wiberg und Dipl.-Chem. H. Bayer  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 8 München 2, Meiserstraße 1

verkürzte NN-Einfach- und verlängerte NN-Doppelbindung aufweisen<sup>[11]</sup> und so bezüglich des radikalischen Zerfalls der Stickstoffkette stabiler als Tetrazen sein. Das Umgekehrte ist für ein Tetrazen-Anion  $N_4H_4^-$  zu erwarten.

3. Die Strukturierung der ersten PE-Bande des Tetrazens (Abb. 1) sowie der Befund, daß für  $sp^2$ -hybridisierte Amino-Stickstoffatome keine ausreichende Übereinstimmung von Rechnung und Experiment erzielt wurde, läßt sich als Hinweis auf das Vorliegen  $sp^3$ -hybridisierter Stickstoffatome der Aminogruppen im Tetrazen werten.

Eingegangen am 2. Oktober,  
in veränderter Form am 14. November 1974 [Z 143b]

CAS-Registry-Nummern:  
*trans*-2-Tetrazen: 54410-57-0.

[1] 4. Mitteilung über das Tetrazen und seine Derivate. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 3. Mitteilung: N. Wiberg, H. Bayer u. H. Bachhuber, *Angew. Chem.* 87, 202 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, Nr. 3 (1975).

[2] Spektrometer PS 16 der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (He(I)-Lampe, Ar/Xe-Eichung); Aufnahme bei ca.  $-20^\circ\text{C}$ .

[3] a) E. Haselbach u. E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53, 684 (1970); b) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970; c) H. Stafast u. H. Bock, *Chem. Ber.* 107, 1882 (1974).

[4] Die  $n \rightarrow n^*$ -Orbitalenergie Differenz in Tetrazen ( $\approx 3.3\text{ eV}$ ) entspricht exakt derjenigen in Azomethan [3a].

[5] J. Kroner, D. Proch, W. Fuß u. H. Bock, *Tetrahedron* 28, 1585 (1972).

[6] a) H. Suzuki: *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, Academic Press, New York 1967; b) E. Haselbach u. A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta* 54, 1575 (1971); 55, 1745 (1972).

[7] J. Kroner, unveröffentlicht.

[8] J. Kroner u. H. Bock, *Chem. Ber.* 101, 1922 (1968).

[9] K. Wallenfels u. W. Draber, *Tetrahedron* 20, 1889 (1964); M. Klessinger, *Theor. Chim. Acta* 5, 251 (1966).

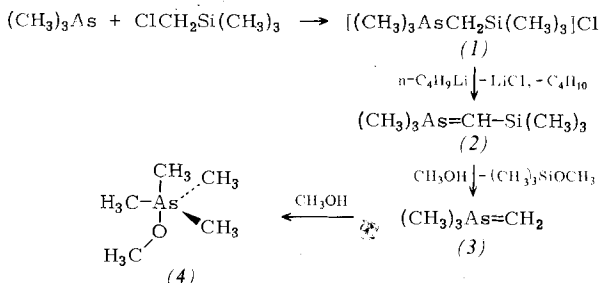
[10] Für eine ausgeprägte  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Azo- und Aminostickstoffatomen sprechen auch die Energieschwellen von 10–16 kcal/mol bei Rotation der Aminogruppen um die NN-Einfachbindung in substituierten Phenyltriazenen: N. P. Marullo, C. B. Mayfield u. E. H. Wagener, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 510 (1968); N. Wiberg u. H. J. Pracht, *Chem. Ber.* 105, 1399 (1972).

[11] W. M. Tolles, D. W. Moore u. W. E. Thun, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 3476 (1966).

## Tetramethylmethoxyarsoran, $(\text{CH}_3)_4\text{AsOCH}_3$

Von Hubert Schmidbaur und Wolfgang Richter<sup>[\*]</sup>

Verbindungen der Formel  $R_4\text{AsX}$  sind in der Regel streng ionisch aufgebaute Arsoniumsalze  $R_4\text{As}^+\text{X}^-$ . Tetramethylmethoxyarsoran (4) wurde hingegen jetzt als eine der außerordentlich wenigen Verbindungen des fünffach koordinierten Arsens mit kovalentem Bindungsprinzip gefunden und somit die Lücke zwischen Tetramethylmethoxyphosphoran<sup>[2]</sup>,  $(\text{CH}_3)_4\text{POCH}_3$ , und -stiboran<sup>[3]</sup>,  $(\text{CH}_3)_4\text{SbOCH}_3$ , geschlossen.



[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. W. Richter  
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

Zur Synthese<sup>[10]</sup> benutzten wir die Methode der Entsilylierung<sup>[4]</sup> des korrespondierenden silyl-substituierten Arsenylids (2)<sup>[5]</sup> mit nachfolgender Addition von Methanol an das freie Trimethylmethylenarsoran (3)<sup>[6]</sup>.

Die Umsetzungen (2)  $\rightarrow$  (3)  $\rightarrow$  (4) können wie im entsprechenden Phosphor-System<sup>[2, 4]</sup> entweder stufenweise oder als Eintopfreaktion, beide Male bei  $-20^\circ\text{C}$  in Diäthyläther als Lösungsmittel, ausgeführt werden. (4) entsteht als farblose, destillierbare Flüssigkeit ( $K_p = 38^\circ\text{C}/17\text{ Torr}$ ) hoher chemischer Reaktivität. Die Verbindung raucht an der Luft und ist in feiner Verteilung selbstentzündlich. Ihre wäßrigen sowie alkoholischen Lösungen reagieren stark alkalisch, da sofort Tetramethylarsonium-hydroxid gebildet wird<sup>[7]</sup>.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren toluolischer (oder benzolischer) Lösungen von (4) zeigen bei Raumtemperatur eine scheinbare Strukturäquivalenz der vier arsenständigen Methylgruppen. Erst bei sehr tiefen Temperaturen ist jedoch – wie beim Phosphoranalog<sup>[2]</sup> – eine Aufspaltung der zugehörigen Linien in je zwei Singulettsignale (Flächenverhältnis 3:1) zu beobachten. Damit wird auch für (4) eine fluktuierende trigonal-bipyramidale Struktur nachgewiesen<sup>[8]</sup> (Tabelle 1). Erstmals sind hier auch am Arsen axial (a) und äquatorial (e) gebundene Alkylgruppen des gleichen Moleküls unterscheidbar. Bei der homologen Antimonverbindung ist dies bisher nicht gelungen<sup>[3]</sup>.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $(\text{CH}_3)_4\text{AsOCH}_3$  (4) in  $[\text{D}_8]$ -Toluol, gemessen gegen TMS int. [ppm].

	T [ $^\circ\text{C}$ ]	$\delta$ ( $\text{H}_3\text{CO}$ )	$\delta$ ( $\text{H}_3\text{CAs}$ )
$^1\text{H}$	35	3.49	1.27
	$-100$	3.50	1.45 (e) 0.00 (a)
$^{13}\text{C}$	0	51.6	20.9
	$-105$	52.4	17.0 (e) 26.0 (a)

Wie bei  $(\text{CH}_3)_4\text{POCH}_3$  überrascht der Befund, daß die Resonanz des axialen C-Atoms bei tieferem Feld beobachtet wird als die der drei äquatorialen C-Atome, während die H-Atome die umgekehrte Relation zeigen. Dieses Phänomen ist vermutlich im *trans*-Einfluß der Methoxygruppe begründet.

Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der ylidischen C-Atome von (2) und (3) werden dagegen wie erwartet bei hohen Feldstärken registriert und bestätigen die Carbanion-Natur dieser Struktureinheiten<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 4. November,  
in veränderter Form am 29. November 1974 [Z 153]

[1] G. O. Doak u. L. D. Freedman: *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Wiley-Interscience, New York 1970.

[2] H. Schmidbaur, H. Stühler u. W. Buchner, *Chem. Ber.* 106, 1238 (1973); 107, 1420 (1974); *Z. Anorg. Allg. Chem.* 405, 202 (1974).

[3] H. Schmidbaur, J. Weidlein u. K. H. Mitschke, *Chem. Ber.* 102, 4136 (1969).

[4] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 101, 595 (1968).

[5] N. E. Miller, *Inorg. Chem.* 4, 1458 (1965).

[6] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Inorg. Chem.* 7, 168 (1968).

[7] K. H. Mitschke u. H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 106, 3645 (1973).

[8] H. Schmidbaur, W. Buchner u. F. H. Köhler, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 6208 (1974). Wir danken Herrn Dr. Köhler auch für die hier beschriebenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen.

[9] H. Schmidbaur, W. Buchner u. D. Scheutzwow, *Chem. Ber.* 106, 1251 (1973); H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf u. F. H. Köhler, *ibid.*, im Druck.

[10] Anmerkung: (4) wurde inzwischen auch aus  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$  [7] und  $\text{CH}_3\text{OH}$  erhalten: J. Weidlein, persönliche Mitteilung.