

Strukturen sterisch überfüllter und ladungsgestörter Moleküle, 38^[1]

Die verschiedenartigen Konformationen *N*-Trimethylsilyl-substituierter *p*-Phenylendiamin-Derivate: Untersuchungen an Einkristallen sowie in der Gasphase

Hans Bock*, Jochen Meuret^[2], Christian Näther und Ulrich Krynitz

Chemische Institute der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, 60439 Frankfurt/M.

Eingegangen am 13. August 1993

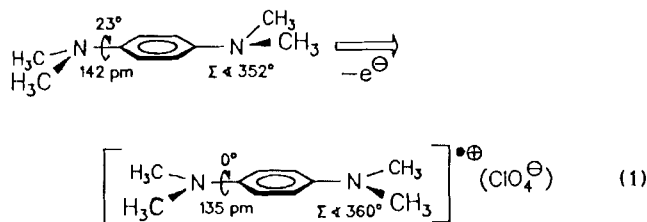
Key Words: Organosilicon *p*-phenylenediamine derivatives / Wurster's blue / PE spectroscopy

Structures of Sterically Overcrowded and Charge-Perturbed Molecules, 38^[1]. – The Different Conformations of *N*-Trimethylsilyl-Substituted *p*-Phenylenediamine Derivatives: Investigation of Single Crystals and in the Gas Phase

The ESR-proven generation of a Wurster's Blue radical anion by one-electron reduction of *N,N,N',N'*-tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylenediamine is rationalized by a posterior single-crystal structure determination of the neutral molecule, which demonstrates inter alia that the bulky [(H₃C)₃Si]₂N substituents are twisted out of the benzene plane by 83°. In contrast, the skeleton of the sterically congested *N,N'*-bis(trimethylsilyl)-*p*-phenylenediamine remains almost planar and, accordingly, allows n_N/π interaction between the *p*-type nitrogen electron pairs of the also flattened [(H₃C)₃Si]HN

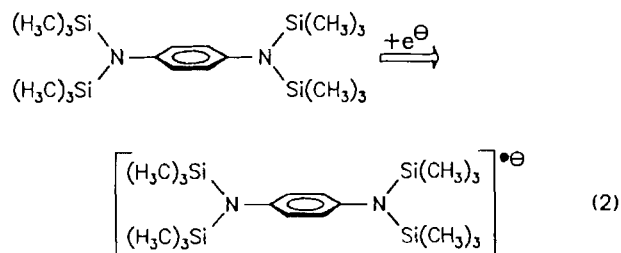
groups and the benzene π system. These conformational differences are reflected in the gas-phase photoelectron spectra, in which n_N/π ionisation bands are split by less than 1 eV or more than 3 eV, respectively. The evidence for analogous structures of the two organosilicon *p*-phenylenediamine derivatives in solution is confirmed by geometry-optimized AM1 calculations, which readily explain the surprising insertion of an extra electron into an already electron-rich molecule.

Das erste der „Wursters Blau“ genannten *p*-Phenylendiamin-Radikalkationen, das tiefblaue *N,N,N',N'*-Tetramethyl-Salz, ist bereits 1879 entdeckt worden^[3]. Strukturvergleich von Neutralverbindung^[4] und Radikalkation-Perchlorat^[5] belegt, daß Einelektronen-Oxidation das Molekülgerüst einschließlich der (H₃C)₂N-Substituenten ein ebnet und die N–C_{Ring}-Bindungen signifikant verkürzt [siehe (1)].



Zahlreiche weitere *p*-Phenylendiamin-Derivate wie das räumlich überfüllte Tetraisopropyl-substituierte^[6] sind strukturell und ihre Radikalkationen wie das des unsubstituierten^[7] ESR-spektroskopisch charakterisiert worden. Bei *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylenediamin gelingt es überraschend, eine Einelektronen-Reduktion zum Radikalanion ESR-spektroskopisch nachzuweisen^[8] [siehe (2)].

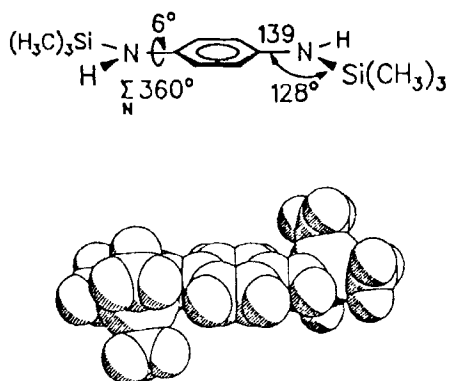
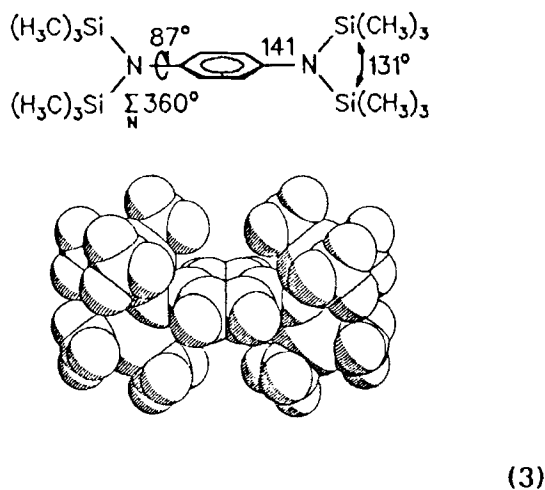
Ermöglicht wird die unerwartete Einelektronen-Einlagerung vermutlich durch Verdrillung der beiden voluminösen



[(H₃C)₃Si]₂N-Gruppen senkrecht zur Benzolring-Ebene, welche die n_N/π-Delokalisation der N-Elektronenpaare verhindert und damit die Donorwirkung der Substituenten durch die σ-Akzeptorwirkung C_{Ring} → N infolge der hohen effektiven N-Kernladung herabsetzt. Diese Annahme wird durch einen Vergleich der massenspektroskopisch bestimmten ersten adiabatischen Ionisierungsenergien von *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)- und Tetramethyl-*p*-phenylenediamin gestützt, welche entgegen der umfangreich literaturdokumentierten^[10–12] starken Elektronendonator-Wirkungen von β-Trimethylsilyl-Substituenten auf Kohlenwasserstoff-π-Systeme von IE₁[†][R = Si(CH₃)₃] = 7.48 eV um 1.47 eV (!) auf IE₁[†][R = CH₃] = 6.01 eV absinken^[9]. Die UV-Spektren beider Verbindungen in *n*-Hexan^[9] zeigen jeweils zwei Absorptionsbanden niedriger Anregungsenergie und deren für das Derivat [(H₃C)₃Si]₂N–C₆H₄–N[Si(CH₃)₃]₂ verringerte Extinktion wäre ebenfalls mit ei-

ner Verdrillung der $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_2\text{N}$ -Substituenten um die C–N-Bindungen in Einklang. Widersprüchlich ist demgegenüber die Interpretation IR- und Raman-spektroskopischer Befunde an $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_2\text{N}$ -substituierten Benzol-Derivaten^[13], aus denen für N,N,N',N' -Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin auf eine C_{2h} -Struktur mit sesselförmiger Anordnung der pyramidalen $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_2\text{N}$ -Substituenten geschlossen wird.

Die vielfach bewährte Voraussage von Strukturen anhand geometrie-optimierter semiempirischer Berechnungen^[14] liefert für N,N,N',N' -Tetrakis- und N,N' -Bis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin ein überraschendes Ergebnis [siehe (3)].



Mit dem Vorbehalt, daß sich das verwendete AM1-Rechenverfahren^[15] (vgl. Exp. Teil) auch für räumlich überfüllte Organosilicium-Verbindungen eignet^[16], sollten die beiden *p*-Phenylendiamin-Derivate verschiedenartige Konformationen mit den N-Elektronenpaaren in oder senkrecht zur Benzolringebene aufweisen. Im folgenden wird – ausgehend von einer Ergänzung der ESR-Befunde für das Wursters-Blau-Radikalanion^[2,8] – über die experimentellen Strukturuntersuchungen an beiden Molekülen (3) durch Röntgenbeugung im Kristall und durch Koopmans-Zuordnung, $IE_n^V = -\epsilon_n^{AM1}$, ihrer PE-spektroskopisch registrierten Ionisationsmuster in der Gasphase mit AM1-Eigenwerten berichtet.

ESR-Untersuchungen am Wursters-Blau-Radikalanion von N,N,N',N' -Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin

N,N,N',N' -Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin wird erneut^[8], jedoch in THF-Lösung unter Zusatz von [2.2.2]-Kryptand^[2] an einem Kaliummetallspiegel zu seinem Radikalanion reduziert. Die temperaturabhängig registrierten ESR-Spektren belegen, daß bei 170 K (Abb. 1) kein Signal des solvatisierten Elektrons^[8] mehr zu erkennen ist und daher das Gleichgewicht $M_{\text{solv}} + e_{\text{solv}}^- \rightleftharpoons M_{\text{solv}}^{\bullet-}$ der unverändert tiefblauen Lösung unter den Meßbedingungen weitgehend zum solvatisierten Radikalanion verschoben ist.

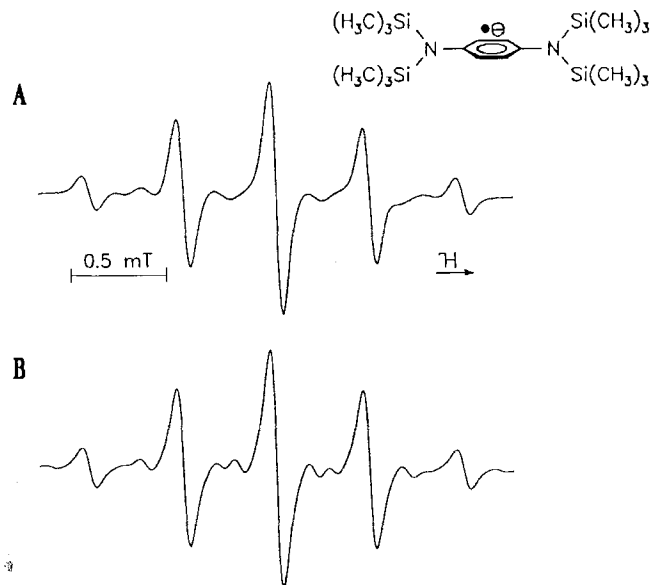


Abb. 1. ESR-Spektrum (A) des Radikalanions von Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin, erzeugt in THF-Lösung unter Zusatz von [2.2.2]-Kryptand durch Reduktion an einem Kaliummetallspiegel bei 170 K und (B) seine Simulation

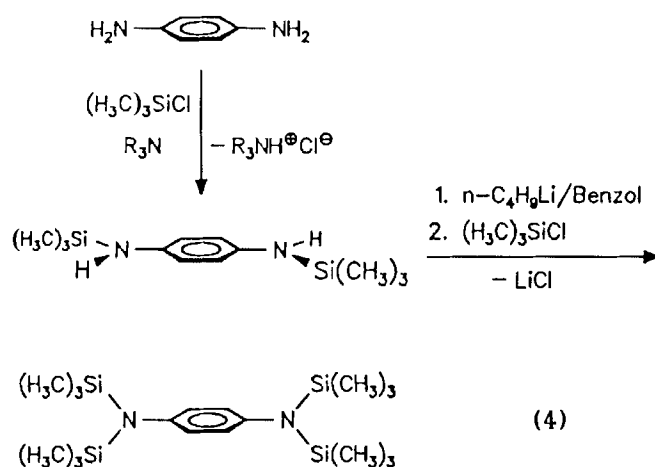
Für das ESR-Spektrum (Abb. 1, A) des oberhalb 200 K nicht mehr nachweisbaren Radikalanions, welches 4 äquivalente Ring- und 36 Trimethylsilylwasserstoffe sowie 2 äquivalente Stickstoff- und 4 äquivalente ^{29}Si -Kerne (nat. Häufigkeit: 4.67%) besitzt, werden maximal $5 \times 37 \times 5 \times 5 = 4625$ ESR-Signale erwartet. Aufgelöst wird lediglich ein Quintett mit der Kopplungskonstanten $a_{\text{H}} = 0.498$ mT (183 K: $a_{\text{H}} = 0.543$ mT^[8]), das wegen vergleichbarer Kopplungen im *p*-Xylolanion^[17,18] den 4 Ringwasserstoffen zugewiesen wird. Die Spektrensimulation mit zusätzlich angenommenen Kopplungen $a_{^{14}\text{N}} \approx 0.008$ mT, $a_{^{29}\text{Si}} \approx 0.4$ mT und $a_{\text{H}^3} \approx 0.008$ mT zeigt, daß sich von diesen allenfalls die ^{29}Si -Satelliten andeuten, die restlichen verschwinden unter den Quintettsignalen mit Halbwertsbreiten von etwa 0.08 mT (Abb. 1, B). Die Intensität der breiten Kuppen beidseits des ^1H -Quintetts nimmt mit der Meßdauer langsam zu, so daß diese vermutlich auf paramagnetische Zersetzungsprodukte zurückzuführen sind. Aus dem mit Perylen-Radikalanion geeichten ESR-Spektrum läßt sich ein *g*-Faktor von 2.00316 ablesen. Für ein ENDOR-Experiment kann unter den Meßbedingungen keine Sättigung erreicht werden.

Aus der ^1H -Kopplung $a_{\text{H}} = 0.498 \text{ mT}$ und mit dem für Benzol-Radikalanionen üblichen Faktor $|Q_{\text{H}}| = 2.5 \text{ mT}^{[19]}$ werden nach der McConnell-Beziehung, $a_{\text{H}} = |Q_{\text{H}}| \rho_{\text{H}}^{\pi}$, für die 4 äquivalenten Ringzentren jeweils π -Spindichten $\rho_{\text{H}}^{\pi} = 0.2$ abgeschätzt. Diese entsprechen der Erwartung für ein besetztes antisymmetrisches der ehemals entarteten Benzol- $\pi^*(e_{2u})$ -Molekülorbitale $^{[10-12]}$ und legen daher nahe, daß die vermutlich verdrehten Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppen bestenfalls noch als schwache, Methylgruppen vergleichbare $^{[17,18]}$ Donator-Substituenten wirken.

N,N' -Bis(trimethylsilyl)- p -phenylendiamin läßt sich mit Kalium/[2.2.2]-Kryptand in THF nicht zum Radikalanion reduzieren: Das ESR-Spektrum der tiefblauen Lösung zeigt selbst bei 170 K nur das Signal des solvatisierten Elektrons. Zusätzliche Versuche, die beiden N,N' -Trimethylsilyl-substituierten p -Phenylendiamin-Derivate mit $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{SbCl}_5/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{NO}^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $^{[2]}$, Br_2 , TCNE oder elektrolytisch zu oxidieren $^{[9]}$, führen nicht zu ESR-spektroskopisch nachweisbaren Radikalkationen.

Einkristallstrukturen von N,N' -Bis(trimethylsilyl)- und N,N,N',N' -Tetrakis(trimethylsilyl)- p -phenylendiamin

Die beiden N,N' -Trimethylsilyl-substituierten p -Phenylendiamine werden durch Umsetzung von p -Phenylendiamin mit Trimethylchlorsilan und Triethylamin in Benzol und des hierbei erhaltenen N,N' -Bis(trimethylsilyl)- p -phenylendiamins mit n -Butyllithium und Trimethylchlorsilan dargestellt $^{[9]}$ (vgl. Exp. Teil) [siehe (4)].



N,N' -Bis(trimethylsilyl)- p -phenylendiamin: Die Einkristallzüchtung durch langsame Sublimation bei 10^{-2} mbar und 325 K liefert farblose Prismen, deren Kristallstrukturanalyse (Abb. 2 und Tab. 1) eine monokline Elementarzelle ($Z = 4$) der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei unabhängigen, geringfügig verschiedenartigen Molekülen ergibt (Abb. 2, A). Die kürzesten intermolekularen C...C-Abstände zwischen zwei Methylgruppen betragen 398 pm, die zwischen Methylgruppen und Benzolring-C-Zentren nur 361 pm.

Die beiden unabhängigen Moleküle in der monoklinen Elementarzelle weisen jeweils C_2 -Symmetrie auf (Abb. 2 sowie Tab. 1, **I** und **II**) und unterscheiden sich in ihren Struk-

turparametern nur geringfügig. So betragen die Winkelsummen um die N-Zentren 360° (Molekül **I**) oder 358° (Molekül **II**) und die angenähert planaren $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiHN}$ -Substituenten liegen in beiden Konformeren mit Diederwinkeln $\omega(\text{SiN}-\text{C}_6)$ von 11° (Molekül **I**) und 19° (Molekül **II**) nahezu in der Ringebene. Hierdurch wird eine weitgehend optimale n_{N}/π -Wechselwirkung zwischen den N-Elektronenpaaren vom p-Typ und dem in etwa koaxialen Sechsring- π -System möglich: Die nach den Winkelabhängigkeiten $\cos^2(11^\circ) = 0.96$ (Molekül **I**) oder $\cos^2(19^\circ) = 0.89$ (Molekül **II**) vom Idealwert 1 kaum abweichenden Störparameter verkürzen die N-C_{Ring}-Abstände in beiden unabhängigen Konformeren auf jeweils 141 pm (Tab. 1). Alle anderen Bindungslängen liegen innerhalb der üblichen Bereiche $^{[20]}$, so C-C_{Ring} mit 139–140 pm, Si-C mit 186–187 pm [d_{SiC} in $\text{Si}(\text{CH}_3)_4 = 188 \text{ pm}^{[21]}$] oder Si-N mit 174 pm [d_{SiN} in $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3 = 171 \text{ pm}^{[22]}$]. Die *ipso*-Winkel des planaren Benzolringes ($\Sigma \angle \text{CCC} = 720^\circ$) sind auf 117° verkleinert, bestätigen somit weiterhin den Elektronendonoreffekt der $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]\text{HN}$ -Gruppen $^{[14]}$ und strecken die restlichen Ringinnenwinkel auf 121° – 122° .

Die raumerfüllenden Trimethylsilyl-Gruppen beeinflussen bestimmte Strukturparameter beträchtlich: Ihre Wirkungsradien von 380 pm (!) $^{[14]}$ überlappen mit denen der in der Strukturbestimmung bei 130 K aufgefundenen *ortho*-Ringwasserstoffe ($r_{\text{H}}^{\text{vdW}} = 120 \text{ pm}^{[14]}$). Die resultierenden, vermutlich repulsiven Wechselwirkungen werden sowohl durch die vorteilhaften *gauche*-Konformationen (Abb. 2, C) als auch durch die auf 130° (!) aufgeweiteten Bindungswinkel $\angle \text{CNSi}$ (Tab. 1) herabgesetzt und führen zu Abständen $\text{H}\cdots(\text{H}_3\text{C})$ von 301, 318 und 319 pm (Abb. 2, B), welche von den Summen ihrer van-der-Waals-Radien, $r_{\text{CH}_3}^{\text{vdW}} + r_{\text{H}}^{\text{vdW}} = 200 + 120 = 320 \text{ pm}^{[14]}$, teils nur geringfügig abweichen. Lediglich die Winkel $\angle \text{N1Si1C4}$ im Molekül **I** und $\angle \text{N2Si2C14}$ im Molekül **II** unterschreiten mit jeweils 105° den sonst meist eingehaltenen Tetraederwert. Insgesamt belegt die Kristallstrukturbestimmung von N,N' -Bis(trimethylsilyl)- p -phenylendiamin, daß die N-Elektronenpaare angenähert koaxial mit dem Benzol- π -System angeordnet sind und erklärt daher die unter den gewählten Meßbedingungen nicht erzwingbare Einelektronen-Einlagerung zum Radikalanion durch eine zu starke Donatorwirkung der Substituenten $-\text{NH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$.

N,N,N',N' -Tetrakis(trimethylsilyl)- p -phenylendiamin: Die Einkristallzüchtung farbloser Blöcke gelingt durch langsame Sublimation bei 330 K und 10^{-2} mbar; ihre Strukturbestimmung (Abb. 3, Tab. 2) ergibt eine triklinen Elementarzelle der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit formal $Z = 1$ Formeleinheit (Abb. 3, A). Im Kristallgitter stapeln sich die Moleküle senkrecht zu ihren gleichsinnig ausgerichteten Längsachsen, und ihre kürzesten intermolekularen Abstände $\text{C}(\text{H})\cdots(\text{H})\text{C}$ von 372 pm unterschreiten die van-der-Waals-Radiensumme zweier Methylgruppen von 400 pm demzufolge um etwa 7%.

Das Molekül $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (Abb. 3, B und C) weist wie das zweifach substituierte N,N' -Bis(trimethylsilyl)- p -phenylendiamin (Abb. 2) C_2 -Symmetrie

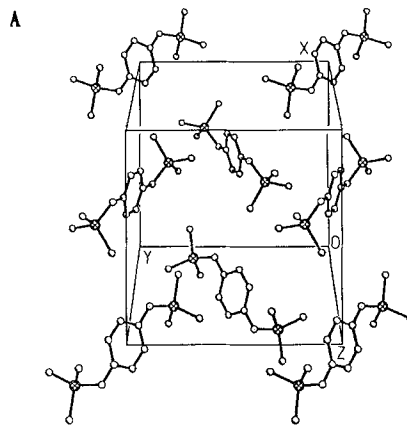


Abb. 2, A. Monokline Einheitszelle ($P2_1/c$, $Z = 4$) von N,N' -Bis(trimethylsilyl)- p -phenyldiamin bei 130 K

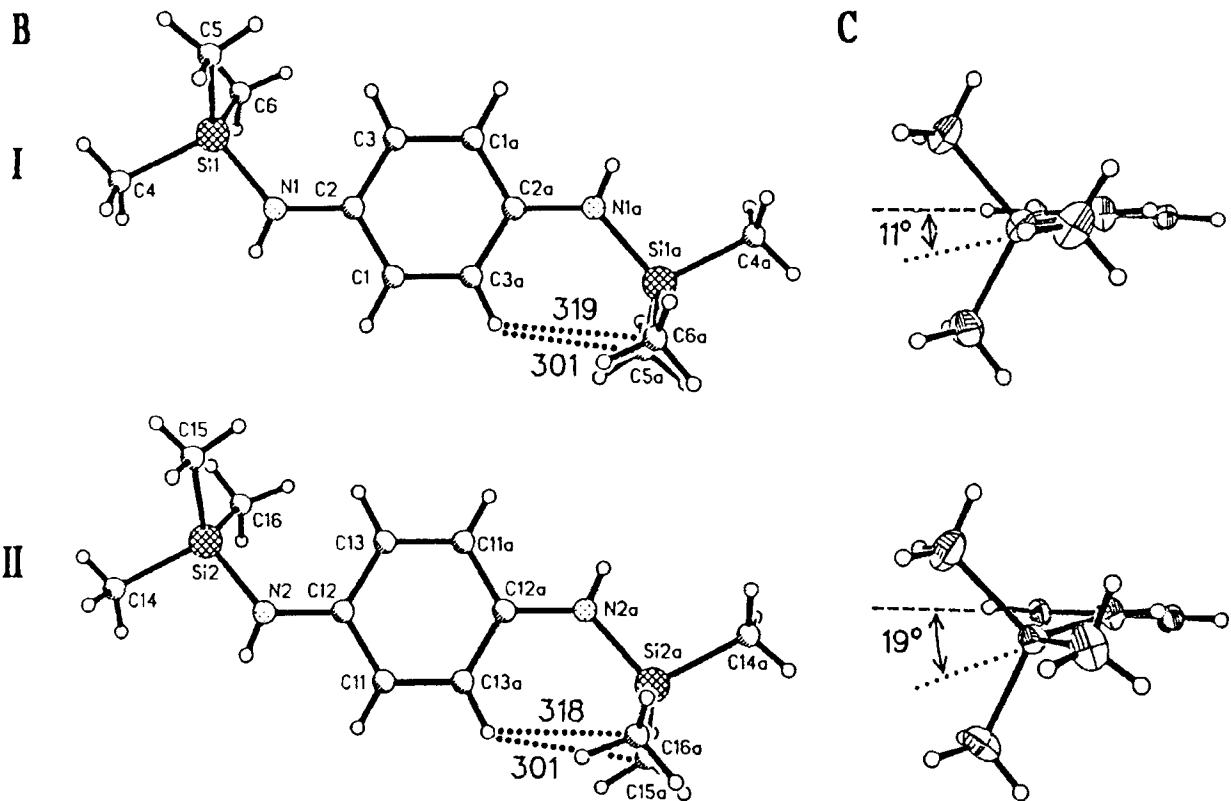


Abb. 2, B. Seitenansichten der unabhängigen Moleküle **I** und **II** mit kürzesten Abständen $C(H)\cdots H_{ortho}$ (pm) sowie (C) zugehörigen Achsenansichten mit thermischen Ellipsoiden (50%) und Diederwinkeln $\omega(SiN-C_6)$ (jeweils nur eine Molekülhälfte)

auf, und nach den Winkelsummen um die N-Zentren von 360° (Tab. 2) sind die $[(H_3C)_3Si]_2N$ - wie die $[(H_3C)_3Si]HN$ -Substituenten eingeebnet. Ein Strukturvergleich beider Derivate verdeutlicht den strukturbestimmenden Einfluß der raumerfüllenden Trimethylsilyl-Gruppen: Im Gegensatz zu den nahezu in der Ringebene liegenden $[(H_3C)_3Si]HN$ -Einheiten sind die $[(H_3C)_3Si]_2N$ -Substituenten mit Diederwinkeln $\omega(C1C2-N1Si1) = 83^\circ$ nahezu senkrecht zum Benzolring angeordnet (Abb. 3, C und Tab. 2). Die Verdrillungen um die $N-C_{Ring}$ -Bindungen werden durch die H/H-Abstoßung zwischen den 12 peripheren Methylgruppen und den vier *ortho*-Ringwasserstoffen bedingt, und die resultierenden vier kürzesten Abstände $C(H_3)\cdots(H)C$ zwischen 337 und 359 pm (Abb. 3, B) liegen allesamt außerhalb der van-

der-Waals-Radiensumme $r_{CH_3}^{vdW} + r_H^{vdW} = 200 + 120 = 320$ pm für eine H_3C -Gruppe und ein H-Zentrum. Die räumliche Überfüllung zwingt die N-Elektronenpaare vom p-Typ somit nahezu in die Ringebene, wobei ihre winkelabhängigen n_N/π -Wechselwirkungen entsprechend $\cos^2(83^\circ) = 0.01$ unterbunden und die $N-C_{Ring}$ -Bindungslängen gegenüber N,N' -Bis(trimethylsilyl)- p -phenyldiamin um 3 pm auf 144 pm verlängert werden. Alle anderen Bindungslängen (Tab. 2) liegen wiederum innerhalb üblicher Bereiche^[20], so $C-C_{Ring}$ mit 137–138 pm, Si–N mit 174 pm oder Si–C mit 185–186 pm; die beiden kürzeren Bindungen Si1–C5 und Si1–C6 von jeweils 183 pm Länge können durch Librationen bei der Meßtemperatur von 250 K oder durch Fehlordnungen bedingt sein (Abb. 3, C). Der *ipso*-Winkel

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm), Bindungs- und Torsionswinkel (°) von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin

Molekül I			
Bindungslängen			
C(1)–C(2)	139.8 (2)	N(1)–Si(1)	173.8 (1)
C(2)–C(3)	139.8 (2)	Si(1)–C(4)	185.9 (2)
C(3)–C(1A)	139.0 (2)	Si(1)–C(5)	186.6 (2)
C(2)–N(1)	140.7 (2)	Si(1)–C(6)	185.9 (2)
Bindungswinkel			
C(2)–C(1)–C(3A)	121.5 (1)	Si(1)–N(1)–H(1N)	115.0
C(1)–C(2)–C(3)	117.3 (1)	N(1)–Si(1)–C(4)	104.7 (1)
C(2)–C(3)–C(1A)	121.2 (1)	N(1)–Si(1)–C(5)	110.8 (1)
C(1)–C(2)–N(1)	120.7 (1)	N(1)–Si(1)–C(6)	110.5 (1)
C(3)–C(2)–N(1)	122.0 (1)	C(4)–Si(1)–C(5)	109.8 (1)
C(2)–N(1)–Si(1)	130.4 (1)	C(4)–Si(1)–C(6)	110.5 (1)
C(2)–N(1)–H(1N)	114.4	C(5)–Si(1)–C(6)	110.3 (1)
Torsionswinkel			
Si(1)–N(1)–C(2)–C(3)	10.9 (0.2)	C(5)–Si(1)–N(1)–C(2)	–65.7 (0.1)
C(4)–Si(1)–N(1)–C(2)	176.0 (0.1)	Si(1)–N(1)–C(2)–C(1)	–169.5 (0.1)
C(6)–Si(1)–N(1)–C(2)	56.9 (0.1)	C(3A)–C(1)–C(2)–N(1)	–179.8 (0.1)
C(3A)–C(1)–C(2)–C(3)	–0.1 (0.2)	N(1)–C(2)–C(3)–C(1A)	179.7 (0.1)
C(1)–C(2)–C(3)–C(1A)	0.1 (0.2)		
Molekül II			
Bindungslängen			
C(11)–C(12)	139.6 (2)	N(2)–Si(2)	173.6 (2)
C(12)–C(13)	139.9 (2)	Si(2)–C(14)	185.6 (2)
C(13)–C(11A)	139.1 (2)	Si(2)–C(15)	187.1 (2)
C(12)–N(2)	140.8 (2)	Si(2)–C(16)	185.9 (2)
Bindungswinkel			
C(12)–C(11)–C(13A)	121.7 (1)	Si(2)–N(2)–H(N2)	115.1
C(11)–C(12)–C(13)	117.3 (1)	N(2)–Si(2)–C(14)	105.4 (1)
C(12)–C(13)–C(11A)	121.0 (2)	N(2)–Si(2)–C(15)	111.0 (1)
C(11)–C(12)–N(2)	121.0 (1)	N(2)–Si(2)–C(16)	111.2 (1)
C(13)–C(12)–N(2)	121.7 (1)	C(14)–Si(2)–C(15)	109.1 (1)
C(12)–N(2)–Si(2)	129.7 (1)	C(14)–Si(2)–C(16)	110.8 (1)
C(12)–N(2)–H(N2)	113.6	C(15)–Si(2)–C(16)	109.3 (1)
Torsionswinkel			
Si(2)–N(2)–C(12)–C(13)	19.4 (0.2)	C(15)–Si(2)–N(2)–C(12)	–73.2 (0.2)
C(14)–Si(2)–N(2)–C(12)	168.9 (0.1)	Si(2)–N(2)–C(12)–C(11)	–160.1 (0.1)
C(16)–Si(2)–N(2)–C(12)	48.7 (0.2)	C(13A)–C(11)–C(12)–N(2)	179.1 (0.1)
C(13A)–C(11)–C(12)–C(13)	–0.4 (0.2)	N(2)–C(12)–C(13)–C(11A)	–179.1 (0.1)
C(11)–C(12)–C(13)–C(11A)	0.4 (0.2)		

von 117° im planaren Benzolring (\sphericalangle CCC = 720°) entspricht unerwartet dem des zweifach-substituierten Derivates (Tab. 1) und legt nahe, daß auch die [(H₃C)₃Si]₂N-Substituenten insgesamt noch als Elektronendonatoren wirken. Die Vergleichbarkeit wird jedoch durch die räumliche Überfüllung in den Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppen eingeschränkt, welche zu erheblich aufgeweiteten Winkeln \sphericalangle SiNSi = 128° und zu intramolekularen Abständen C(H)⋯(H)C von teils nur noch 351 pm zwischen benachbarten und demnach Zahnrad-artig ineinander verschränkten Methylgruppen führt^[23–26].

Zusammenfassend läßt die durch Kristallstrukturbestimmung von *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin nachgewiesene räumliche Überfüllung erwarten, daß dieses auch in Lösung verdrillt vorliegen sollte. Die überraschend mögliche Einelektronen-Einlagerung zum Wursters-Blau-Radikalanion ist daher auf eine beträchtlich

verringerte n_N/π-Donatorwirkung zurückzuführen, welche die Störungen 1. Ordnung infolge der hohen effektiven N-Kernladungen an den hierfür besonders geeigneten 1,4-Positionen des Benzolringes nicht mehr überkompensiert.

He(I)-Photoelektronen-Spektren und ihre Zuordnung

Ziel der PE-spektroskopischen Untersuchungen an durch Einkristall-Strukturanalyse (Abb. 2 und 3) charakterisierten *N,N'*-Trimethylsilyl-substituierten *p*-Phenylendiamin-Derivaten ist es, trotz literaturbekannter Vorbehalte^[27] aus ihren Ionisationsmustern und deren Zuordnung mit Hilfe Geometrie-optimierter quantenchemischer Berechnungen Informationen über ihre Gasphasen-Konformationen zu erhalten.

In den He(I)-PE-Spektren von [(H₃C)₃Si]₂N–C₆H₄–N[Si(CH₃)₃]₂ und von [(H₃C)₃Si]HN–C₆H₄–NH[Si(CH₃)₃] (Abb. 4) sind insbesondere die Ionisationsmuster bei niedri-

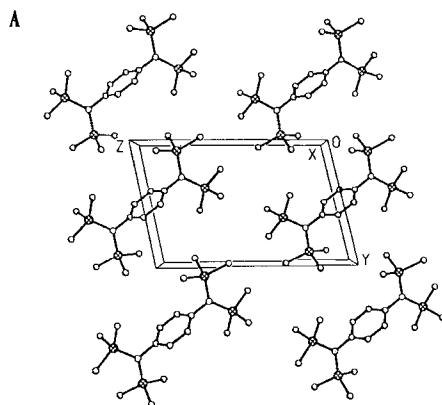
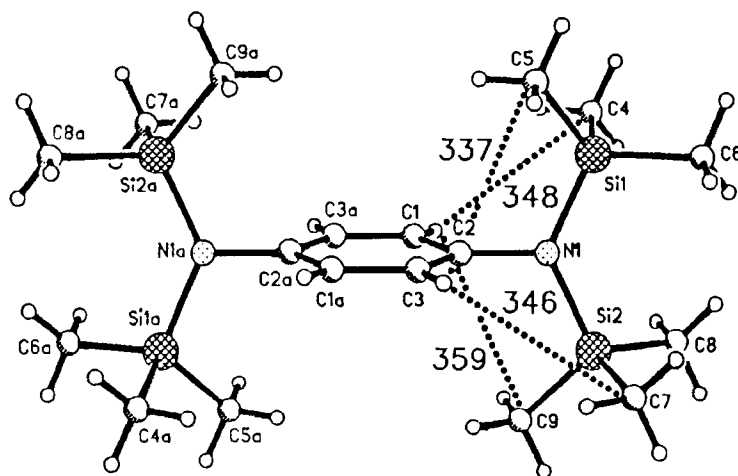


Abb. 3, A. Triklone Einheitszelle ($P\bar{1}$, $Z = 1$) in x -Richtung von N,N,N',N' -Tetrakis(trimethylsilyl)- p -phenyldiamin bei 250 K

B



C

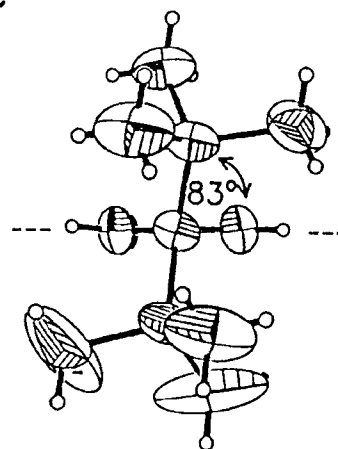


Abb. 3, B. Seitenansicht mit kürzesten Abständen $C(H)\cdots H_{ortho}$ (pm) und (C) Achsansicht mit thermischen Ellipsoiden (50%) und dem Diederwinkel $\omega(C1C2-N1Si1)$ (nur eine Molekülhälfte)

ger Energie von Interesse, welche die Wechselwirkungen zwischen den Stickstoff-Elektronenpaaren n_N und dem Benzol- π -System widerspiegeln. Im Bereich 6.5–9.5 eV werden folgende charakteristische Unterschiede beobachtet: Bei N,N,N',N' -Tetrakis(trimethylsilyl)- p -phenyldiamin überlappen zwischen 7.5–9.5 eV mehrere Banden, während bei N,N' -Bis(trimethylsilyl)- p -phenyldiamin auf eine Einzelbande mit Maximum 7.02 eV eine Bande doppelter Intensität mit Maximum 8.86 eV folgt. Der Bereich 9.7–17.0 eV wird in beiden Spektren durch zwei, sich im disubstituierten Derivat überlappende Bandenkomplexe dominiert. Für die Moleküle $C_{18}H_{40}N_2Si_4$ und $C_{12}H_{24}N_2Si_2$ werden im He(I)-Meßbereich nach bewährter Abschätzung $\Sigma(np_E + 1s_H + 3s_{Si})/2$ in etwa 49 und 31 Ionisierungen erwartet. Ein zusätzlicher Vergleich mit den PE-Spektren von Anilin^[28] und p -Phenyldiamin^[29] legt einen π_s -Radikalkation-Grundzustand nahe, gefolgt vom π_{as} -Zustand und zwei N-Elektronenpaar-Ionisierungen.

Die ausgehend von den Kristallstrukturen durchgeführten Geometrie-optimierten AM1-Rechnungen sagen für beide Moleküle C_7 -Symmetrie [vgl. (3) und Abb. 4] mit planaren $[(H_3C)_3Si]_2N$ - oder $[(H_3C)_3Si]HN$ -Substituenten voraus. Die berechneten Konformationen sind den im Kristall experimentell ermittelten (Abb. 2 und 3) vergleichbar:

Die $[(H_3C)_3Si]_2N$ -Gruppen sollten in N,N,N',N' -Tetrakis(trimethylsilyl)- p -phenyldiamin nahezu senkrecht zum Benzolring stehen [Abb. 4: $\omega(Si_2N-C_6)^{AM1} \approx 87^\circ$] und die $[(H_3C)_3Si]HN$ -Substituenten im N,N' -Bis(trimethylsilyl)- p -phenyldiamin in die Ringebene gedreht sein [Abb. 4: $\omega(SiHN-C_6)^{AM1} \approx 6^\circ$].

Die AM1-Rechnungen liefern innerhalb des He(I)-Meßbereiches für N,N,N',N' -Tetrakis(trimethylsilyl)- p -phenyldiamin 50 und für N,N' -Bis(trimethylsilyl)- p -phenyldiamin 32 Eigenwerte. Nach der Koopmans-Korrelation, $IE_n^V = -\epsilon_n^{AM1}$, sollten im verdreht berechneten tetrasubstituierten Derivat die π - und n_N -Ionisationsbanden (Abb. 4, schraffiert) weniger als 1 eV gespreizt sein, da zwischen dem Benzol- π -System und den in der Ringebene liegenden Stickstoff-Elektronenpaaren wegen $\cos^2(87^\circ) = 0.003$ keine Wechselwirkung erfolgt. Die Bandenschulter bei ≈ 7.90 eV ist daher dem $\pi_s(A_g)$ -Radikalkation-Grundzustand zuzuordnen, welcher keine n_N -Anteile aufweist. Die Mehrfachbande mit Maxima bei 8.34 eV und bei 8.88 eV enthält die beiden $n_N^-(A_g)$ - und $n_N^+(A_u)$ -Zustände sowie den $\pi_{as}(A_u)$ -Zustand. Im eingeebnet vorausgerechneten N,N' -Bis(trimethylsilyl)- p -phenyldiamin sind die π - und n_N -Zustände demgegenüber um über 3 eV aufgespalten, da die Diederwinkel von nur 6° zwischen den Achsen der N-Elektronen-

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm), Bindungs- und Torsionswinkel ($^{\circ}$) von *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin

Bindungslängen			
C(1)–C(2)	138.1 (3)	Si(1)–C(4)	184.7 (7)
C(2)–C(3)	137.3 (4)	Si(1)–C(5)	182.5 (7)
C(3)–C(1A)	138.4 (3)	Si(1)–C(6)	183.2 (3)
C(2)–N(1)	144.0 (3)	Si(2)–C(7)	185.1 (4)
N(1)–Si(1)	174.0 (2)	Si(2)–C(8)	186.2 (4)
N(1)–Si(2)	174.1 (2)	Si(2)–C(9)	186.1 (3)
Bindungswinkel			
C(2)–C(1)–C3A)	120.9 (3)	N(1)–Si(1)–C(6)	112.2 (1)
C(1)–C(2)–C(3)	117.5 (2)	N(1)–Si(2)–C(7)	111.5 (2)
C(2)–C(3)–C(1A)	121.6 (2)	N(1)–Si(2)–C(8)	110.7 (1)
C(1)–C(2)–N(1)	121.1 (2)	N(1)–Si(2)–C(9)	108.6 (1)
C(3)–C(2)–N(1)	121.5 (2)	C(4)–Si(1)–C(5)	108.3 (3)
C(2)–N(1)–Si(1)	115.3 (2)	C(4)–Si(1)–C(6)	106.7 (2)
C(2)–N(1)–Si(2)	116.4 (1)	C(5)–Si(1)–C(6)	110.1 (2)
Si(1)–N(1)–Si(2)	128.2 (1)	C(7)–Si(2)–C(8)	108.0 (2)
N(1)–Si(1)–C(4)	110.3 (2)	C(7)–Si(2)–C(9)	109.0 (2)
N(1)–Si(1)–C(5)	109.2 (2)	C(8)–Si(2)–C(9)	108.9 (2)
Torsionswinkel			
Si(1)–N(1)–C(2)–C(1)	82.9 (0.3)	C(4)–Si(1)–N(1)–C(2)	-86.7 (0.3)
C(4)–Si(1)–N(1)–Si(2)	97.6 (0.3)	C(5)–Si(1)–N(1)–C(2)	32.1 (0.3)
C(5)–Si(1)–N(1)–Si(2)	-143.6 (0.2)	C(6)–Si(1)–N(1)–C(2)	154.5 (0.2)
C(6)–Si(1)–N(1)–Si(2)	-21.2 (0.3)	C(7)–Si(2)–N(1)–C(2)	-94.0 (0.2)
C(7)–Si(2)–N(1)–Si(1)	81.7 (0.2)	C(8)–Si(2)–N(1)–C(2)	145.7 (0.2)
C(8)–Si(2)–N(1)–Si(1)	-38.6 (0.2)	C(9)–Si(2)–N(1)–C(2)	26.2 (0.2)
C(9)–Si(2)–N(1)–Si(1)	-158.2 (0.2)	Si(1)–N(1)–C(2)–C(3)	-96.6 (0.3)
Si(2)–N(1)–C(2)–C(1)	-100.9 (0.2)	Si(2)–N(1)–C(2)–C(3)	79.6 (0.3)
C(3A)–C(1)–C(2)–N(1)	-179.4 (0.2)	C(3A)–C(1)–C(2)–C(3)	0.1 (0.4)
N(1)–C(2)–C(3)–C(1A)	179.4 (0.2)	C(1)–C(2)–C(3)–C(1A)	-0.1 (0.4)

paare und dem π -System nach $\cos^2(6^{\circ}) = 0.99$ eine beträchtliche n_{N}/π -Wechselwirkung ermöglichen. Die erste PE-Bande bei 7.02 eV repräsentiert daher den Radikalkation-Grundzustand vom Typ $\pi_s \cdot n_{\text{N}}(A_g)$ mit starker n_{N}/π -Delokalisation der positiven Ladung. Der $\pi_{\text{as}}(A_u)$ -Zustand, der wegen seiner Knotenebene durch die Substitutionszentren keine N-Anteile aufweist, liegt zusammen mit dem $n_{\text{N}}^+(A_u)$ -Niveau unter der Doppelbande mit Maximum 8.86 eV. Der Radikalkationzustand vom Typ $n_{\text{N}}^- + \pi_s(A_g)$ wird nach der AM1-Eigenwert-Korrelation (5) bei etwa 11.5 eV erwartet.

In den PE-Spektren der $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -substituierten *p*-Phenylendiamine (Abb. 4) überlappen bei höheren Ionisierungsenergien zahlreiche Banden. Für ihre Zuordnung läßt ein Vergleich mit Hexamethyldisilazan^[11,30,31] im Bereich 9.5–12.1 eV die σ_{SiC} - und die σ_{SiN} -Radikalkationzustände erwarten. Im PE-Spektrum von *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin sollte der Bandenkomplex zwischen 9.6 und 11.4 eV nach den AM1-Berechnungen (5) insgesamt sieben σ_{SiC} -Ionisierungen sowie je eine vom σ_{CC} - und σ_{SiN} -Typ enthalten und die Bandenschulter bei 11.9 eV je eine Ionisierung in σ_{SiN} - und σ_{CC} -Radikalkationzustände. Für das PE-Spektrum von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin sagt die AM1-Eigenwertsequenz (5) zwischen 9.5–12.2 eV insgesamt vier σ_{SiC} - und zwei σ_{CC} -Ionisierungen voraus sowie eine vom σ_{SiN} -Typ; der $n_{\text{N}}^- + \pi_s(A_g)$ -Radikalkationzustand könnte auch unter dem Bandenhügel bei 11.8 eV liegen (Abb. 4: \Leftrightarrow). In beiden PE-Spektren müßten die Bandengebirge zwischen 12.3–15.8 eV jeweils eine π_{Benzol} -, zwei σ_{CN} -, drei σ_{CC} - sowie 24 oder

12 σ_{CH} - und vier oder zwei $3s_{\text{Si}}$ -Ionisierungen enthalten. Die Bandenhügel bei 16.2 eV sind nach der Koopmans-Korrelation mit AM1-Eigenwerten (5) jeweils Benzol- σ_{CC} - und $-\sigma_{\text{CH}}$ -Zuständen zuzuweisen.

Die berechneten AM1-Ladungsverteilungen spiegeln den beträchtlichen Unterschied der effektiven Kernladungen von Si- und N-Zentren wider [siehe (6)].

Für die zweifach $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -substituierten N-Zentren von *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin resultiert die größte negative Partialladung. Die Ladungsverteilungen in den Sechsringen unterscheiden sich trotz der unterschiedlichen Verdrillung von $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_2\text{N}$ - und $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]\text{HN}$ -Gruppen nur geringfügig; jedoch wird für den des tetrasubstituierten Derivates eine weniger negative Gesamtladung vorausgesagt.

Vergleichende Strukturdiskussion von *p*-Phenylendiaminen und Ausblick auf ihre polymorphen Modifikationen

Die durch Röntgenbeugung am Einkristall oder durch eine Kombination PE-spektroskopischer Messung in der Gasphase und quantenchemischer Berechnung bestimmten Strukturen der beiden *N,N'*-Trimethylsilyl-substituierten *p*-Phenylendiamine überstreichen trotz ihres gleichartigen Verbindungstyps einen weiten Bereich: Obwohl die Winkelsummen um die eingeebneten N-Zentren $\approx 360^{\circ}$ betragen, variieren die einzelnen Winkel beträchtlich, so $\angle \text{CNSi}$ von 115° im tetrasubstituierten Derivat auf 130° (!) im disubstituierten (Tab. 1 und 2). Hierfür ist die Raumerfüllung der Trimethylsilyl-Gruppen ebenso verantwortlich wie für die unterschiedlichen Diederwinkel von 83° in $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_2\text{N}$ -

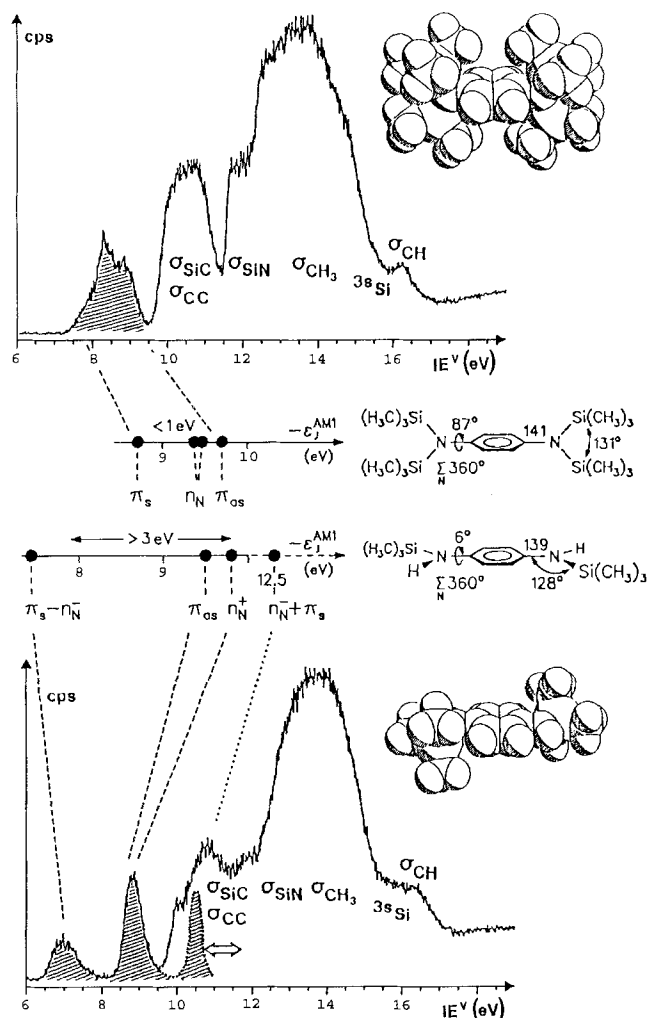
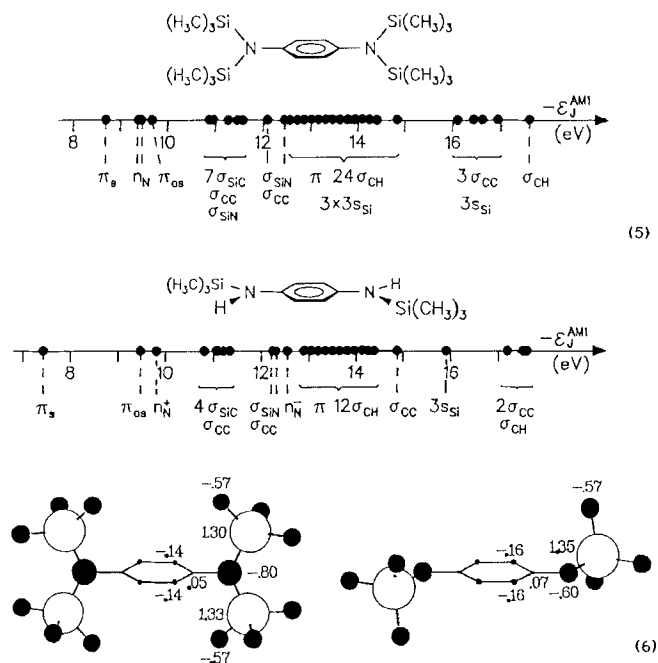


Abb. 4. He(I)-PE-Spektren von N,N,N',N' -Tetrakis(trimethylsilyl)- p -phenyldiamin bei 370 K und N,N' -Bis(trimethylsilyl)- p -phenyldiamin bei 350 K mit Koopmans-Zuordnung anhand von AM1-Eigenwerten (schraffierte Banden: n_N - und π_{Ring} -Ionisierungen) sowie Geometrie-optimiert berechnete Strukturen und ihre Kalottendarstellungen



$C_6H_4-N[Si(CH_3)_3]_2$ und 19° oder 11° in $[(H_3C)_3Si]HN-C_6H_4-NH[Si(CH_3)_3]$ (Tab. 1 und 2). Allgemein nehmen die für Strukturänderungen aufzuwendenden Energiebeiträge in der Reihenfolge Torsionswinkel $<$ Bindungswinkel \ll Bindungslängen zu^[32], und zahlreiche der literaturbekannten polymorphen Modifikationen der gleichen Verbindung unterscheiden sich daher vorzugsweise in den Molekülkonformationen^[6,32,33]. Mit diesen, welche sich als „eingefrorene“ Moleküldynamik bestimmter der $3N - 6$ Freiheitsgrade betrachten lassen, ändern sich jedoch bestimmte Moleküleigenschaften drastisch – so sinken in p -Phenyldiamin-Derivaten die n_N/π -Wechselwirkungen mit dem Diederwinkel zwischen Elektronenpaar- und π -Vektor von $0^\circ \rightarrow 90^\circ$ auf Null. Wie ersichtlich sind die hier untersuchten Verbindungen vorzügliche Modellsustanzen und liefern eine Vielzahl von Informationen.

Die Strukturdiskussion sei mit den Winkelsummen um die N-Zentren begonnen, welche in den N -Trimethylsilyl-substituierten p -Phenyldiaminen jeweils 360° betragen. Wie der Vergleich mit dem Tetramethyl-Derivat [(1): $\Sigma \sphericalangle 352^\circ$] nahelegt, wirken räumliche und elektronische Effekte der Silyl-Substituenten an N-Zentren bei der Einebnung sowohl der $[(H_3C)_3Si]_2N$ - als auch der $[(H_3C)_3Si]HN$ -Gruppen zusammen – ein vieldiskutierter Befund bei den Gasphasen-Strukturen von Disilylamino-Verbindungen^[20] wie $H-N-(SiH_3)_2$ ^[34], $H_3C-N(SiH_3)_2$ ^[35], $H_3C-N[SiH_2(CH_3)]_2$ ^[36], $H-N[SiH(CH_3)_2]$ ^[37], $H_3C-N[SiH(CH_3)_2]$ ^[36], $H-N-[Si(CH_3)_3]$ ^[38] oder $H_3C-N[Si(CH_3)_3]$ ^[39]. In einfach Silyl-substituierten Amino-Verbindungen sinken die N-Winkelsummen, so in $(H_3C)_2N-SiH_2CH_3$ auf 356° , in $(H_3C)_2N-SiH_3$ auf 355° oder in $(H_3C)_2N-SiH(CH_3)_2$ auf 252° ^[40]. Das in der Gasphase planare Molekül $(H_3C)_2N-Si(CH_3)_3$ ^[22] winkelt sich bei Packung im Kristall ($\Sigma \sphericalangle 358^\circ$). Nach allen diesen und weiteren Literaturbefunden^[20] überraschen die planaren N-Zentren in den beiden Trimethylsilyl-substituierten p -Phenyldiaminen nicht. In N,N' -Bis(trimethylsilyl)- p -phenyldiamin wird die Einebnung der $[(H_3C)_3Si]HN$ -Gruppen durch n_N/π -Wechselwirkung der entstehenden p -Typ-N-Elektronenpaare mit dem koaxialen Sechsring- π -System gefördert^[6].

In der strukturell vielfach untersuchten Substanzklasse der p -Phenyldiamine, welche durch zwei dominante Rotationsfreiheitsgrade gekennzeichnet ist, variieren die Diederwinkel $\omega(RR'N-C_6)$ zwischen 4° in der Grundverbindung ($R = R' = H$)^[41] über das Tetramethyl-Derivat (1) mit 23° ^[41] bis hin zu 90° in den Verbindungen mit Substituenten $RR'N = 2,5$ -Dimethylpyrrol^[42] oder $R = R' = COCH_3$ ^[43]. Die N-Bindungswinkelsummen schwanken zwischen 338° in $H_2N-C_6F_4-NH_2$ ^[44] und 360° in der p -(2,5-Dimethylpyrrol)-substituierten Verbindung^[42]. Die Bindungslängen $N-C_{\text{Ring}}$ erstrecken sich von 137 pm im orangefarbenen Polymorph von 2,5-Diaminoterephthalsäure-diethylester^[45] bis 145 pm in $(H_3COC)_2N-C_6H_4-N(COCH_3)_2$ ^[43].

Der strukturbestimmende Einfluß der raumerfüllenden Trimethylsilyl-Gruppen wird beim Vergleich der Kristallstrukturen von N,N' -Bis(trimethylsilyl)- und N,N,N',N' -Tetrakis(trimethylsilyl)- p -phenyldiamin insbesondere in den Diederwinkeln ω zwischen den Ebenen $SiHN$ oder Si_2N

und dem C₆-Ring deutlich, welche sich mit 11° oder 19° (Abb. 2, C) sowie mit 83° (Abb. 3, C) beträchtlich unterscheiden. Eindimensionale AM1-Bildungsenthalpie-Hyperflächen für die Modellverbindungen *N*-Trimethylsilylanilin H₅C₆-NH[Si(CH₃)₃] und *N,N*-Bis(trimethylsilyl)anilin H₅C₆-N[Si(CH₃)₃]₂ in Abhängigkeit vom Diederwinkel ω (SiHN-C₆) oder ω (Si₂N-C₆), in denen alle Punkte geometrie-optimiert berechnet wurden, liefern hierzu Zusatzinformationen (Abb. 5).

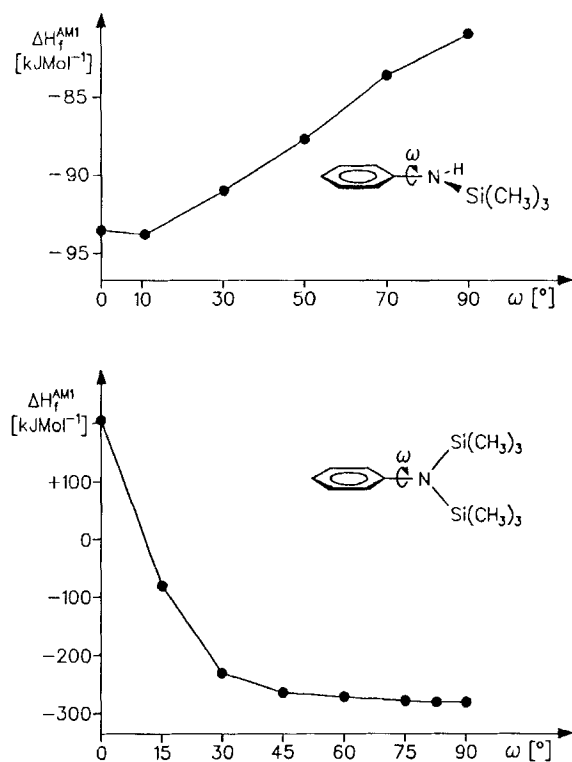


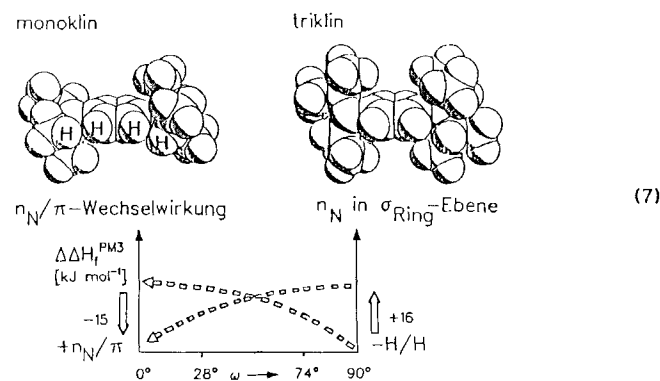
Abb. 5. AM1-Geometrie-optimierte Bildungsenthalpie-Potentialkurven (ΔH_f^{AM1} in kJ mol⁻¹) für die Rotationen der Amino-Substituenten um die CN-Achsen der Modellverbindungen H₅C₆-NH[Si(CH₃)₃] und H₅C₆-N[Si(CH₃)₃]₂

Den Rotations-Potentialkurven (Abb. 5) ist zu entnehmen: Für *N*-Trimethylsilylanilin resultiert um den Diederwinkel ω (SiHN-C₆) = 11° eine außerordentlich flache Potentialmulde, und in der energetisch günstigsten Molekülkonformation mit dem p-Typ-N-Elektronenpaar nahezu koaxial zum Sechsring- π -System müßte gemäß $\cos^2(11^\circ) = 0.96$ eine nahezu maximale n_N/π -Wechselwirkung möglich sein. Die Rotationsbarriere um die CN-Bindung bei $\omega = 90^\circ$ sollte nach der AM1-Abschätzung lediglich 14 kJ mol⁻¹ betragen. Für *N,N*-Bis(trimethylsilyl)anilin wird demgegenüber eine unterhalb $\omega = 30^\circ$ steil ansteigende Potentialkurve berechnet, deren Rotationsbarriere um die CN-Bindung bei nunmehr $\omega = 0^\circ$ mit prohibitiven 486 kJ mol⁻¹ (!) berechnet wird. Für Diederwinkel zwischen $\omega = 60^\circ$ und $\omega = 90^\circ$ sollte die Potentialmulde mit nur 7 kJ mol⁻¹ sehr flach und die n_N/π -Wechselwirkung mit höchstens $\cos^2(60^\circ) = 0.25$ vernachlässigbar klein sein.

Alle aus den AM1-Rotations-Potentialkurven für die Anilin-Modellverbindungen (Abb. 5) entnehmbaren Informationen stimmen qualitativ mit den experimentellen Be-

funden für die *N,N'*-Trimethylsilyl-substituierten *p*-Phenylendiamine überein und erlauben, diese daher wie folgt zu interpretieren: In *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin mit Diederwinkeln von nur 11° und 19° zwischen den planaren Substituenten -NH[Si(CH₃)₃] und der Benzolringebene sollten die n_N/π -Wechselwirkungen strukturbestimmend sein. In Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin sollten die Diederwinkel von 83° durch die dominanten H/H-Abstoßungen zwischen den 12 peripheren Methylgruppen und den *ortho*-Ringwasserstoffen erzwungen und hierdurch entsprechend $\cos^2(83^\circ) = 0.01$ die energetisch günstige n_N/π -Delokalisation der Elektronenpaare vom p-Typ ausgeschaltet werden. Diese Annahmen lassen sich durch die Strukturdaten (Tab. 1 und 2) umfassend stützen: So sind in der für [(H₃C)₃Si]₂N-C₆H₄-N[Si(CH₃)₃]₂ resultierenden Vorzugskonformation mit nahezu senkrechter Anordnung der planaren [(H₃C)₃Si]₂N-Substituenten zum Benzolring die Bindungslängen N-C_{Ring} gegenüber dem nur geringfügig verdrehten [(H₃C)₃Si]HN-C₆H₄-NH[Si(CH₃)₃]₂ um 3 pm auf 144 pm verlängert.

Diese abschließende Betrachtung erfolgt auch unter dem Aspekt der angestrebten Kristallisation polymorpher Modifikationen, die am Beispiel des monoklinen und triklinen Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamins in dieser interessanten Verbindungsklasse erstmalig gelungen ist^[6]: In beiden Kristallgittern sind die Einzelmoleküle senkrecht zu ihren Längsachsen gestapelt, jedoch im monoklinen in gekreuzter und im triklinen in gleichsinniger Ausrichtung. Bedingt werden die verschiedenartigen Kristallpackungen vermutlich durch die drastischen Unterschiede in den Molekülkonformationen, welche Diederwinkel ω (C₂N-C₆) = 28° (monoklin) und 74° (triklin) aufweisen. Begleitende PM3-Enthalpiehyperflächen-Berechnungen ergeben ausgehend von den Kristallstrukturdaten zwar nahezu identische ΔH_f^{PM3} -Werte für beide Konformere, ihre Analyse führt diese jedoch auf einander entgegengerichtete n_N/π -Wechselwirkungen und H/H-Abstoßungen zurück [siehe (7)].



Das konformativ fixierte Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin scheidet sich aus der Gasphase in einem triklinen Gitter (Abb. 3, A) ab, in welchem die Packung der des vier Methylgruppen weniger, dafür jedoch kürzere C-C-Bindungen aufweisende Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamins^[6] in seiner triklinen polymorphen Modifikation mit den N-Elektronenpaaren gleichfalls in der Ringebene (7) entspricht. *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin kristalli-

siert bei Vakuum-Sublimation in einem monoklinen Kristallgitter (Abb. 2, A), seine beiden unabhängigen Konformeren weisen Diederwinkel $\omega(\text{SiHN}-\text{C}_6)$ von 11° und 19° auf. Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamin liegt in seiner monoklinen Modifikation in vergleichbarer Molekülkonformation (7) mit Diederwinkeln von jeweils 28° vor. Auch die für *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin durch die Modell-Berechnungen abgeschätzte geringe Rotationsbarriere (Abb. 5), welche innerhalb des für polymorphe Modifikationen üblichen Gitterenergieunterschiedes von ≤ 20 kJ mol $^{-1}$ liegen sollte^[32,33], läßt Anstrengungen zu einer Kristallisation aus aprotischen Lösungen lohnend erscheinen.

Die Untersuchungen sind von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Land Hessen*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *A.-Messer-Stiftung* gefördert worden.

Experimenteller Teil

N,N'-Bis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin^[9]: Zu einer Lösung von 10.8 g (0.10 mol) *p*-Phenylendiamin und 41.9 ml (30.4 g, 0.30 mol) Triethylamin in 100 ml trockenem Benzol werden unter Argon innerhalb 15 min 27.9 ml (23.9 g, 0.22 mol) Trimethylsilylchlorid getropft. Anschließend wird 3 h unter Rückfluß gekocht und vom gebildeten Ammoniumsalz $(\text{H}_3\text{C}_2)_3\text{NHCl}$ abgesaugt. Das Lösungsmittel wird bei 10^{-1} mbar entfernt, durch 50 ml trockenen Petroläther ersetzt und nochmals filtriert. Abziehen des Lösungsmittels liefert einen tiefroten Feststoff, der durch Sublimation bei 10^{-2} mbar gereinigt wird; Ausb. 21.4 g (85%) feuchtigkeitsempfindliche, farblose Kristalle; Schmp. 378 K (Lit.^[9] 377–379 K). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 0.20$ (s, 18H), 3.00 (s, 2H), 6.43 (s, 4H). – MS: $m/z = 253$ (M^\oplus), 238 ($\text{M}^\oplus - \text{CH}_3$), 223 ($\text{M}^\oplus - 2 \text{CH}_3$), 180 [$\text{M}^\oplus - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 73 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^\oplus$].

Einkristallzüchtung: 0.5 g *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin werden in ein Schlenk-Rohr eingebracht, welches auf $2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert wird. Bei Erhitzen der Substanz am Boden des Schlenk-Rohrs im Ölbad auf 320 K beginnen nach etwa 1 h oberhalb des Ölbadspiegels farblose Prismen zu wachsen.

N,N,N',N'-Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin^[9]: Zu einer Lösung von 25.3 g (0.10 mol) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin in 100 ml trockenem Benzol werden unter Argon 136 ml (0.22 mol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan getropft, dann wird 1 h unter Rückfluß gekocht, 31.8 ml (27.2 g, 0.25 mol) Trimethylsilylchlorid langsam zugegeben und 24 h gekocht. Das ausgefallene LiCl wird unter Argon abfiltriert, die Lösung bei 10^{-1} mbar eingengt und der gebildete rote Feststoff bei 10^{-2} mbar sublimiert; Ausb. 25.8 g (65%) feuchtigkeitsempfindliche, farblose Kristalle; Schmp. 382 K (Lit.^[9] 382 K). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 0.04$ (s, 36H), 6.69 (s, 4H). – Massenspektrum: $m/z = 397$ (M^\oplus), 382 ($\text{M}^\oplus - \text{CH}_3$), 367 ($\text{M}^\oplus - 2 \text{CH}_3$), 324 [$\text{M}^\oplus - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 237 ($\text{M}^\oplus - \text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$), 73 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^\oplus$].

Einkristallzüchtung: Wie bei *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin werden 0.5 g *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin am Boden eines auf $2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuierten Schlenk-Rohres im Ölbad auf 320 K erwärmt. Nach etwa 1 h wachsen oberhalb des Ölbadspiegels farblose blockartige Einkristalle.

Kristallstrukturdaten von $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}_2$: Molmasse 252.51, monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 1175.2(2)$ pm, $b = 1219.3(3)$ pm, $c = 1184.3(2)$ pm, $\beta = 114.40(2)^\circ$, $V = 1545.45 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.085$ g/cm 3 , $\mu = 0.20$ mm $^{-1}$, Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.5$ mm. Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, Meßtemperatur 130 K, 2Θ -Bereich $3-53^\circ$, 4104 gemessene Reflexe, davon

3201 unabhängige und 2702 mit $I > 1.5\sigma(I)$, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PLUS), alle Nicht-H-Atome anisotrop, alle H-Atome isotrop verfeinert, $R = 0.0304$, $R_w = 0.0316$ für 242 Parameter, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.00015F^2$, Restelektronendichte: max. $+0.32/\text{min.} -0.21$ e $_0$ Å $^{-3}$. Es befinden sich zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, welche sich signifikant im Torsionswinkel um die C–Si–N–C-Bindungen unterscheiden und jeweils um kristallographische Inversionszentren angeordnet sind.

Kristallstrukturdaten von $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_4$: Molmasse 396.87, triklone Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 653.7(3)$ pm, $b = 835.2(3)$ pm, $c = 1290.6(4)$ pm, $\alpha = 99.83(2)^\circ$, $\beta = 100.14(2)^\circ$, $\gamma = 103.05(3)^\circ$, $V = 659.21 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.999$ g/cm 3 , $\mu = 0.22$ mm $^{-1}$, Kristall $0.4 \times 0.4 \times 0.6$ mm. Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, Meßtemperatur 250 K, 2Θ -Bereich $3-50^\circ$, 3481 gemessene Reflexe, davon 2323 unabhängige und 1795 mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PLUS), alle Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert, alle H-Atome geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Temperaturfaktoren nach dem Reitermodell verfeinert, $R = 0.0451$, $R_w = 0.0526$ für 118 Parameter, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.00025F^2$, Restelektronendichte: max. $+0.25/\text{min.} -0.24$ e $_0$ Å $^{-3}$. Das Molekül liegt um ein kristallographisches Inversionszentrum. Die hohen anisotropen Auslenkungsparameter der einen Trimethylsilylgruppe sind nach einer Messung bei 200 K auf eine statische Unordnung dieser Gruppe auf mindestens zwei Positionen zurückzuführen. Diese sind derart eng benachbart, daß auch mit einem Split-Modell keine Verbesserung erreicht wird. Bei Abkühlen der Kristalle auf tiefe Temperaturen zerplatzen diese häufig bei etwa 230 K.

Die Erzeugung des Radikalanions von *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin erfolgt in einer dreiteiligen Glasapparatur mit Kölbchen, Kapillare und Ansatzstutzen, die an eine Hochvakuum-Anlage angeschlossen ist. Die Substanz wird zusammen mit [2.2.2]-Kryptand im trockenen N $_2$ -Gegenstrom in das Kölbchen eingefüllt, entkrustetes Kalium in den Stutzen eingebracht, dieses bei 10^{-4} mbar destilliert, so daß ein reaktiver Metallspiegel entsteht, der Stutzen abgeschmolzen, THF in das Kölbchen bei 10^{-4} mbar einkondensiert und erneut abgeschmolzen. Durch Kontakt der Reaktionslösung mit dem Metallspiegel entsteht unter Kühlung eine tiefblaue Lösung des Radikalanions, von der ein Teil in die ebenfalls gekühlte Kapillare umgegossen und in die Cavity des ESR-Spektrometers eingebracht wird.

ESR-Spektren werden mit einem Spektrometer BRUKER ER 220 D aufgenommen.

He(I)-PE-Spektren werden mit einem Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200 mit einem beheizbaren Einlaßsystem registriert, das über ein modifiziertes Interface an einen Rechner Atari Mega ST 2 angeschlossen ist. Die Eichung erfolgt mit der Argon-Ionisierung $\bar{X}(^2\text{P}_{3/2})$ bei 15.76 eV.

AM1-Berechnungen^[13] werden mit dem Programm AMPAC/SCAMP von M. J. S. Dewar, welches optimierte Silicium-Parameter enthält^[16], mit einem IBM-Rechner (RISC 6000-320) durchgeführt.

[1] 37. Mitteilung: H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2237–2241.

[2] J. Meuret, Teil der Dissertation, Universität Frankfurt, **1993**.

[3] C. Wurster, R. Sendtner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12*, 1803.

[4] I. Ikemoto, G. Katagiri, S. Mishimura, K. Yakushi, H. Kuroda, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1979**, *35*, 2264.

[5] J. L. de Boer, A. Vos, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1972**, *28*, 835.

[6] H. Bock, I. Göbel, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezotti, G. Filipini, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, im Druck.

[7] M. T. Melchior, H. Maki, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 471.

[8] F. Gerson, U. Krynitz, H. Bock, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 786;

- Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 767 sowie *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2512.
- [9] Dissertation U. Krynitz, Universität München, **1969**.
- [10] H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1627 und zit. Lit.
- [11] H. Bock, B. Solouki, *Photoelectron Spectra of Silicon Compounds in The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley & Sons, Chichester, **1989**, S. 555–653 und zit. Lit.
- [12] H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 9 und zit. Lit.
- [13] K. Witke, P. Reich, H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *380*, 164.
- [14] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550 und zit. Lit.
- [15] M. J. S. Dewar, E. G. Zebisch, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [16] M. J. S. Dewar, J. Caoxian, *Organometallics* **1987**, *6*, 1486.
- [17] J. R. Bolton, A. Carrington, *Mol. Phys.* **1961**, *4*, 497.
- [18] A. Carrington, *Chem. Soc. Quart. Rev.* **1963**, *17*, 67.
- [19] F. Gerson, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1967**.
- [20] W. S. Sheldrick, *Structural Chemistry of Organic Silicon Compounds in The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley & Sons, Chichester, **1989**, S. 227–304 und zit. Lit.
- [21] B. Beagley, J. J. Monaghan, T. G. Hewitt, *J. Mol. Struct.* **1971**, *8*, 401.
- [22] A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, D. E. Smith, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 91.
- [23] H. Bock, J. Meuret, C. Näther, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 414 und zit. Lit.
- [24] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 19.
- [25] H. Bock, J. Meuret, R. Baur, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 113.
- [26] H. Bock, J. Meuret, C. Näther, K. Ruppert, *Progress in Organosilicon Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, **1993**, im Druck.
- [27] E. Honegger, E. Heilbronner, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *81*, 3.
- [28] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of the He(I)-Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Hal-Halstead Press, New York, **1981**.
- [29] D. G. Streets, W. E. Hall, G. P. Ceasar, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *17*, 90.
- [30] K. A. Ostoja-Starzewski, H. tom Dieck, H. Bock, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 311.
- [31] T. Veszpremi, L. Bihatsi, Y. Harada, K. Ohno, H. Mutoh, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 39.
- [32] J. Bernstein, *Conformational Polymorphism in Organic Solid State Chemistry* (Hrsg.: G. R. Desiraju), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 471–517.
- [33] G. R. Desiraju in *Crystal Engineering, Material Science Monographs*, *54*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 285–301.
- [34] D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, B. J. Aylett, I. A. Ellis, J. J. Monaghan, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1224.
- [35] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* **1969**, *4*, 215.
- [36] G. Gundersen, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 191.
- [37] G. Gundersen, D. W. H. Rankin, *Acta Chem. Scand. A*, **1984**, *38*, 647.
- [38] T. Fjeldberg, *J. Mol. Struct.* **1984**, *112*, 159.
- [39] D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 785.
- [40] G. Gundersen, R. A. Mayo, D. W. H. Rankin, *Acta Chem. Scand. A*, **1984**, *38*, 579.
- [41] Z. P. Poveteva, Z. V. Zvonkova, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1975**, *20*, 37.
- [42] D. V. Avila, A. G. Davies, D. A. Tocher, M. R. Touter, *Acta Cryst. C*, **1991**, *47*, 1662.
- [43] B. Beagley, W. T. Flowers, A. Hafees, R. G. Pritchard, *Acta Cryst. C*, **1987**, *43*, 1971.
- [44] M. M. Granger, L. Toupet, G. P. Charbonneau, *Acta Cryst. C*, **1983**, *39*, 1309.
- [45] B. J. Mann, E. N. Duester, I. C. Paul, D. Y. Curtin, *J. Chem. Soc. Perkin, Trans. 2*, **1981**, 1577.

[268/93]