

# UNTERSUCHUNG DER SILIZIUM-STICKSTOFF-BINDUNG IN SILIZIUM-PYRROL-DERIVATEN

Von

J. NAGY, P. HENCSEI und E. GERGŐ

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 7. Juni 1968)

In einer unserer früheren Mitteilungen wurde über die Untersuchung der Phenoxy-Silizium-Bindung berichtet [1]. Es wurde festgestellt, daß sich das einsame Elektronenpaar des Sauerstoffs zwischen der Phenylgruppe und dem Siliziumatom verteilt, überwiegend jedoch in Richtung der aromatischen Gruppe verschoben ist. Der  $d\pi-p\pi$ -Charakter der Bindung zwischen Sauerstoff- und Siliziumatomen nimmt infolge der starken elektronenanziehenden Wirkung der aromatischen Gruppe ab (Abb. 1a). Aufgrund dieser Erkenntnis

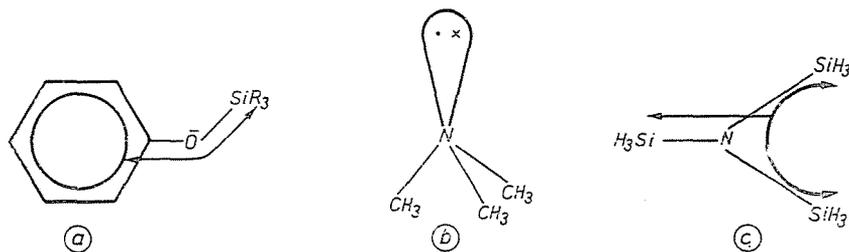


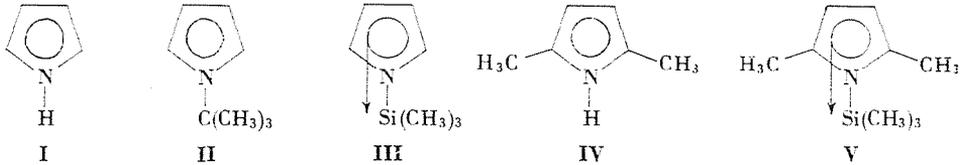
Abb. 1

stellte sich die Frage, wie der dem Sauerstoff ähnliche elektronendonator Charakter des Stickstoffes in den der Phenoxygruppe ähnlichen Pyrrolderivaten zur Geltung kommt.

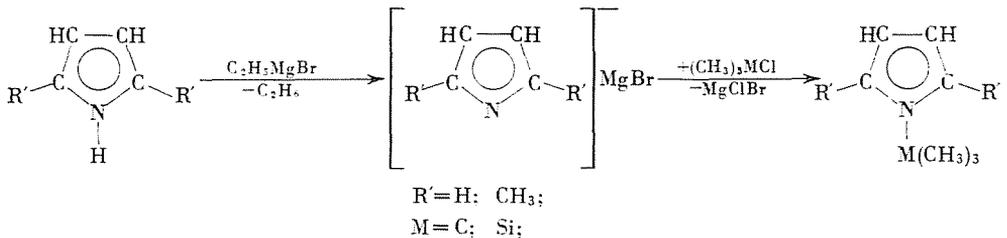
Aus der Literatur ist bekannt [2], daß zwischen den Bindungen C—N und Si—N erhebliche Unterschiede bestehen. Solange die C—N-Bindung nur eine einfache  $\sigma$ -Bindung ist, treten zwischen den Si- und N-Atomen auch dative  $d\pi-p\pi$ -Beziehungen auf, wie es durch den Bindungsunterschied und die damit verbundenen raumstrukturellen Differenzen zwischen den analogen Verbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  und  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$  bewiesen wird. Deshalb besitzt  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  eine pyramidale Raumform mit einem einsamen  $\sigma$ -Elektronenpaar (Abb. 1b), während  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$  beinahe planarisch ist, der Stickstoff sich in  $sp^2$  Hybridisierungszustand befindet und das  $p$  Elektronenpaar an einem tetrazyklischen Molekülorbital zwischen den Silizium- und Stickstoffatomen verteilt ist (Abb. 1c).

## Ergebnisse

Zur Untersuchung der Bindungsstruktur der Silizium-N-pyrrol-Derivate wurden folgende Verbindungen erzeugt bzw. untersucht: Pyrrol(I), 1-tertiär-Butyl-pyrrol(II), 1-Trimethyl-silyl-pyrrol(III) [4], 2,5-Dimethyl-pyrrol(IV) [3] 1-Trimethyl-silyl-2,5-dimethyl-pyrrol(V) (Formel 1):



Das handelsreine Pyrrol wurde durch Destillation gereinigt. 2,5-Dimethyl-pyrrol(IV) und 1-Trimethyl-silyl-pyrrol(II) wurden nach Literaturvorschriften hergestellt [3, 4]. Das 1-tertiär-Butyl-pyrrol(II) und 1-Trimethyl-silyl-2,5-dimethyl-pyrrol(V) wurden nach folgendem Reaktionsschema erzeugt (Formel 2):



Die Reinheit der erzeugten Produkte wurde durch Vergleich der errechneten und versuchsmäßig bestimmten Molrefraktionen, weiterhin gaschromatographisch geprüft. Es sei erwähnt, daß es nicht gelang, auf obige Weise 1-tertiär-Butyl-2,5-dimethyl-pyrrol herzustellen. Dafür sind wahrscheinlich sterische Ursachen verantwortlich, wofür auch das Stuartsche Modell spricht.

Die Absorptionsspektren im UV und die Werte der Dipolmomente der Produkte wurden ermittelt. Ein UV-Spektrophotometer Typ Spektromom 201 diente zur Ermittlung der Spektren der Verbindungen. Dabei wurden Lösungen in spektralreinem Zyklohexan von  $10^{-2}$ – $10^{-5}$  Mol/l Konzentration in Quarzküvetten von 1 cm Kantenlänge verwendet. Die erhaltenen Spektren sind in den Abbildungen 2 und 3 zu sehen.

Die zu den Absorptionsmaxima gehörenden Wellenlängen ( $\lambda$ ), die Wellenzahlen ( $\nu^*$ ) und die Extinktionswerte ( $\epsilon$ ) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Dipolmomente der Verbindungen wurden in Zyklohexanlösung bei 25 °C in einem Kapazitätsmeßgerät eigener Konstruktion [5] bestimmt. Aus den gemessenen Kapazitätswerten errechneten wir die dielektrischen Konstanten.

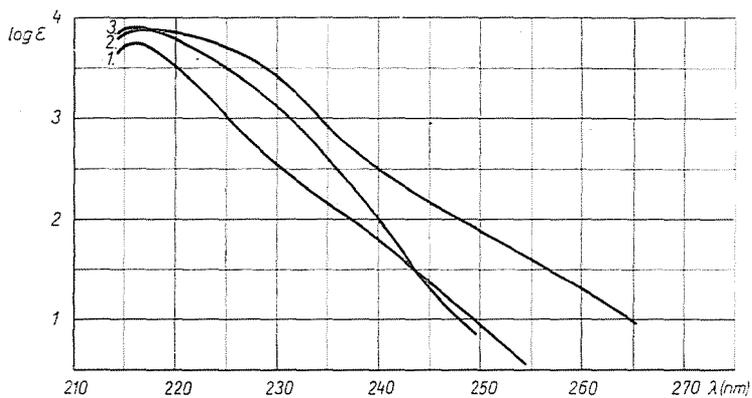


Abb. 2. UV-Spektrum von Pyrrol (1), 1-tertiär-Butyl-pyrrol(2) und 1-Trimethyl-silyl-pyrrol (3)

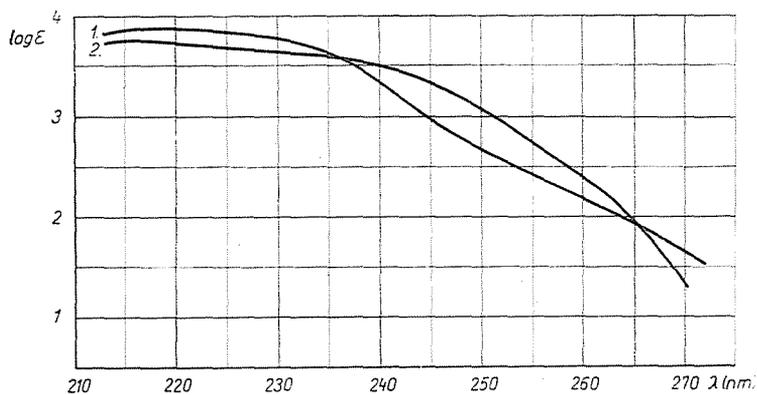


Abb. 3. UV-Spektrum von 2,5-Dimethyl-pyrrol (1) und 1-Trimethyl-silyl-2,5-dimethyl-pyrrol (2). Lösungsmittel: Zyklohexan

Tabelle 1

UV-Absorptionsmaxima von Pyrrol und substituierten Pyrrolderivaten

Nr.		λ (nm)	$\nu^{\circ}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon$
I.	Pyrrol	216	46 296	5540
II.	1-tertiär-Butyl-pyrrol	216	46 296	7660
III.	1-Trimethyl-silyl-pyrrol	217	46 083	7130
IV.	2,5-Dimethyl-pyrrol	216	46 296	6680
V.	1-Trimethyl-silyl-2,5-dimethyl-pyrrol	215	46 512	5260

Die zu den Lösungen von verschiedener Konzentration gehörenden Werte wurden nach der Methode von HEDESTRAND [6] durch Extrapolation auf unendlich verdünnte Lösung errechnet (Formel 3):

$$P_{\infty} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \left( \frac{M_2}{d_1} - \frac{M_1}{d_1^2} \beta \right) + \frac{3M_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2 d_1} \alpha$$

wo  $\varepsilon_1$ ,  $d_1$  und  $M_1$  Dielektrizitätskonstante, Dichte und Molgewicht des Lösungsmittels,  $M_2$  Molgewicht der gelösten Substanz bedeuten. Die Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  ergeben sich durch graphische Lösung folgender Gleichungen (Formel 4):

$$\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_1(1 + \alpha x_2)$$

$$d_{1,2} = d_1(1 + \beta x_2)$$

wo  $\varepsilon_{1,2}$  und  $d_{1,2}$  Dielektrizitätskonstante und Dichte der Lösung sind.

Die Summe von Atom- und Elektronenpolarisation erhielt man aus dem Wert der Molrefraktion ( $MR_D$ ) durch folgende empirische Beziehung (Formel 5):

$$P_{A+e} = P_e + P_A = 1,05 MR_D.$$

Aus den Ergebnissen der Formeln (3) und (5) ergibt sich das Dipolmoment bei 25 °C (Formel 6):

$$\mu = 0,22123 \cdot 10^{-18} \sqrt{P_{\infty} - (P_e + P_A)}.$$

Spezifisches Gewicht, Brechungszahl ( $n_D$ ) und Dispersion ( $n_F - n_C$ ) der reinen Substanzen wurden ebenfalls bei 25 °C bestimmt; aufgrund dieser Werte

Tabelle 2

Brechungszahlen ( $n_D$ ), Sp. Gewichte ( $d$ ),  $n_F - n_C$ ,  $n_{\infty}$ , Elektronenpolarisation ( $P_e$ ), Molvolumen ( $V$ ), experimentelle  $MR_{D(\text{exp})}$  und berechnete  $MR_{D(\text{ber})}$  Molrefraktionswerte einiger Pyrrol-Derivate bei 25 °C. Summe der Atom- und Elektronenpolarisation  $P_{e+A}$

	II	III	IV	V
$n_D$	1,4853	1,4694	1,5029	1,4919
$d(\text{g/ml})$	0,89576	0,89266	0,9324	0,91344
$n_F - n_C$	0,0125	0,0129	—	—
$n_{\infty}$	1,4666	1,4500	—	—
$P_e(\text{ml})$	38,13	41,93	—	—
$V(\text{ml})$	137,545	156,022	102,04	183,184
$MR_{D(\text{exp})}(\text{ml})$	39,444	43,481	30,162	53,137
$MR_{D(\text{ber})}(\text{ml})$	39,54	43,80	—	53,06
$P_{e+A}$	41,42	45,66	31,67	55,80

Tabelle 3

Ausgangsdaten zur Errechnung des Dipolmoments nach HEDESTRAND und Endergebnisse bei 1-tertiär-Butyl-pyrrol, 1-Trimethyl-silyl-pyrrol und 2,5-Dimethyl-pyrrol. Zyklohexanlösung 25° C

Nr.	$x_2$	$d_{1,2}$	$\epsilon_{1,2}$	$MR_{D(\text{exp})}$	$\alpha = \frac{d\epsilon}{dx_2}$	$\beta = \frac{d(d)}{dx_2}$	$\epsilon_1$	$d_1$	$P_\infty$
II	0.011737	0,7749	2,057	39,444	3,676	0,1275	2,0135	0,77340	110,205
	0.020895	0,7758	2,091						
	0.027876	0,7770	2,116						
	0.038647	0,7782	2,154						
	0.045121	0,7792	2,179						
$\mu = 1,835$									
III	0.015655	0,7756	2,093	43,481	5,207	0,1217	2,0110	0,77367	146,683
	0.023347	0,7767	2,132						
	0.029146	0,7771	2,162						
	0.035770	0,7779	2,195						
	0.044436	0,7792	2,244						
$\mu = 2,224$									
IV	0.010596	0,7744	2,059	30,162	4,440	-0,1861	2,0096	0,77321	117,221
	0.014987	0,7747	2,074						
	0.018348	0,7754	2,099						
	0.031062	0,7768	2,144						
	0.032282	0,7768	2,149						
0.034647	0,7828	2,169							
$\mu = 2,064$									

ließen sich die Werte der zur Elektronenpolarisation gehörenden Brechzahl ( $n_\infty$ ), der Elektronenpolarisation ( $P_e$ ), des Molvolumens ( $V$ ), der versuchsmäßig bestimmbar Molrefraktion ( $MR_{D(\text{exp})}$ ), weiterhin die Summe der Atom- und Elektronenpolarisation ( $P_{e+A}$ ) nach Formel 5 errechnen. Die berechenbare Molrefraktion wurde aus dem inkrementalen Wert der Bindungsrefraktion errechnet, wobei aufgrund der annähernden Korrelationsrechnung der Refraktionswert der Si—N-Bindung zu 2,00 ml, der der Pyrrolgruppe ( $C_4H_4N$ ) zu 19,09 ml gewählt wurde. Die auf die reinen Substanzen bezogenen Ergeb-

Tabelle 4

Werte der Dipolmomente der Pyrrolderivate I. II, III, IV in Debye-Einheiten

I. Pyrrol	$1,83^7$ ( $B^* \cdot 20^\circ$ ); $1,78^8$ ( $B^* \cdot 20^\circ$ ); $1,80 \pm 0,01^9$ ( $B^* \cdot 20^\circ$ ); $2,10^{10}$ ( $B^* \cdot 20^\circ$ ); $1,8^{10}$ ( $22^\circ$ ); $1,7^{10}$ ( $23^\circ$ ); $1,80^{11}$ ( $B^* \cdot 25^\circ$ ); Gas $1,84^{12} \pm 0,08$ , $1,80^{12} \pm 0,07$ ( $B^* 25^\circ$ ); $1,73^{13}$ ( $B^* \cdot 20^\circ$ ); $1,97^{13}$ ( $B^* \cdot 20^\circ$ ), $1,97^{13}$ ( $D^* \cdot 20^\circ$ ); $2,15^{14}$ ( $D^* \cdot 25^\circ$ )
II. 1-tertiär-Butyl-pyrrol	$1,835$ (eigenes Ergebnis) ( $CH^*$ )
III. 1-Trimethyl-silyl-pyrrol	$2,224$ (eigenes Ergebnis $CH^*$ )
IV. 2,5-Dimethyl-pyrrol	$2,064$ (eigenes Ergebnis $CH^*$ ) $2,03^{15}$ ( $B^* 25^\circ$ ); $2,08^{11} \pm 0,03$ ( $B^* 25^\circ$ )

B = Benzol, D = Dioxan, CH = Zyklohexan

nisse sind in Tabelle 2, die zur HEDESTRAND-Methode erforderlichen versuchsmäßig bestimmten oder errechneten Daten in Tabelle 3 zusammengestellt. Der Dipolmomentwert von Pyrrol(I) wurde der Literatur entnommen, die Werte der Verbindungen II, III, IV wurden aufgrund von eigenen Messungen bestimmt. Der für Verbindung IV erhaltene Wert stimmt gut mit den Messungen anderer Forscher überein. Die der Literatur entnommenen und eigenen Dipolmomentwerte für die Verbindungen I—IV sind in Tabelle 4 enthalten.

### Diskussion

Die Absorptionsmaxima im UV der verschiedenen Verbindungen (II, III, IV, V) fallen praktisch zusammen, der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zeigt deshalb innerhalb 2 nm keine Abweichung. Die Werte der Dipolmomente bzw. der Extinktionskoeffizienten derselben Verbindungen unterscheiden sich schon wesentlich mehr.

Im Falle der Siliziumderivate muß angenommen werden, daß das Elektronenpaar des N-Atoms zwischen dem Pyrrolring und dem Siliziumatom verteilt ist. Das Elektronensextett hält sich jedoch hauptsächlich im Pyrrolring auf und ist nur in geringem Maße gegen das Siliziumatom verschoben, der  $d\pi-p\pi$  Charakter der Si—N-Bindung ist folglich gering.

Daraus folgt, daß in den N-Pyrrol-Derivaten das Siliziumatom über eine hohe  $+I$ -Wirkung und über einen geringen  $-M$  (mesomeren)-Effekt verfügt. Diese beiden Effekte üben aufgrund quantenchemischer Überlegungen eine entgegengesetzte Wirkung auf die Elektronenverschiebung aus (Abb. 4).

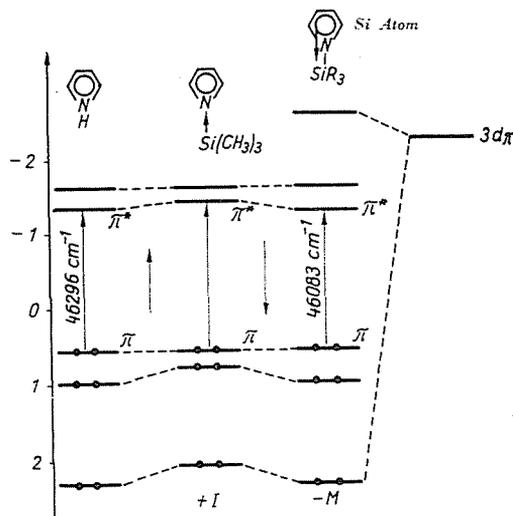


Abb. 4. Wirkung der Elektronenverschiebungen im 1-Trimethylsilylpyrrol auf die Energieniveaus

Der  $+I$ -Effekt des Siliziums, der größer als jener des Wasserstoffatoms ist, verschiebt das  $\pi^*$  Elektronenniveau des Pyrrols nach oben. Würde folglich nur ein  $+I$ -Effekt bestehen, so müßte sich ein hypsochromer Effekt wahrnehmen lassen. Gleichzeitig übt jedoch das Silizium durch seinen  $-M$ -Effekt einen entgegengesetzten Einfluß auf das  $\pi^*$ -Niveau aus. Obzwar letztere Wirkung im allgemeinen mit einer größeren Niveaushiftung verbunden ist als die erstere, übersteigt im vorliegenden Falle der  $+I$ -Effekt den  $-M$ -Effekt beträchtlich, deshalb gleichen sich die beiden ungefähr aus. Daraus folgt — in Übereinstimmung mit den Erfahrungen —, daß im Vergleich zu den Pyrrolderivaten die N-Trimethyl-silyl-pyrrolderivate nur eine geringere hypso- oder bathochrome Verschiebung zeigen, je nach dem, welche Wirkung entscheidend ist. Dementsprechend zeigt III gegenüber I eine geringe bathochrome, hingegen V gegenüber IV eine hypsochrome Verschiebung.

Das zu dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des tert. Butyl-pyrrols (II) gehörende Absorptionsmaximum stimmt mit jenem des Pyrrols überein, welcher Umstand sich damit erklären läßt, daß die  $+I$ -Effekte des Wasserstoff-Substituenten am Stickstoffatom und an der tert. Butylgruppe beinahe gleich sind.

Der große  $+I$ - und der kleine  $-M$ -Effekt des Siliziumatoms in den Siliziumderivaten wird am klarsten durch die Werte der Dipolmomente und der Extinktionen ( $\epsilon$ ) nachgewiesen.

Unternimmt man nach DEL RE [16] die LCAO-MO quantenchemische Parameterrechnung für das  $\sigma$ -Bindungssystem, so bekommt man folgende Elektronenverteilungs-Moleküldiagramme für Pyrrol, tert. Butyl-pyrrol und Trimethyl-silyl-pyrrol:

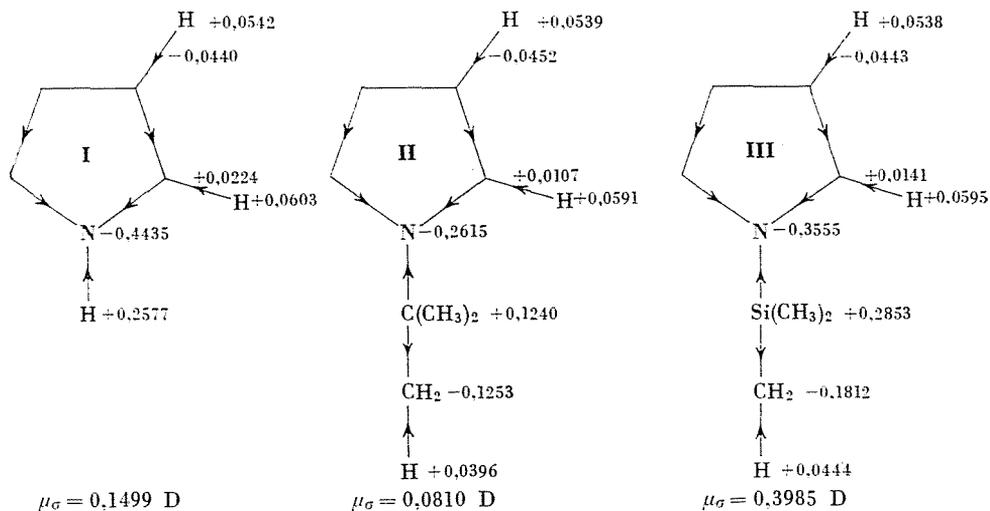


Abb. 5. Elektronenverteilungs-Moleküldiagramm von Pyrrol, N-tert. Butyl-pyrrol, Trimethyl-silyl-N-pyrrol

(Aufgrund von Molekülmodellen für die Si—N-Bindung wurden folgende DEL RE-Parameter errechnet:  $\epsilon_{\text{Si-N}} = 0,8$ ;  $\gamma_{\text{Si(N)}} = 0,2$ ;  $\gamma_{\text{N}(\text{Si})} = 0,4$ ;  $\delta_{\text{N}}^{\circ} = 0,24$ ;  $\delta_{\text{Si}}^{\circ} = -0,10$ .) Die Pfeile zeigen die Dipolvektorrichtungen gewisser  $\sigma$ -Bindungen (Abb. 5).

Aufgrund der Ladungsverteilung und der entsprechenden Bindungsabstände läßt sich der Wert des resultierenden  $\mu_{\sigma}$ -Dipolmoments durch vektorielles Summieren errechnen. Für die Verbindungen I, II haben die  $\mu_{\sigma}$ -Dipolmomente niedrige Werte und entgegengesetzte Richtungen, während das Siliziumderivat III infolge des höheren  $+I$ -Effekts des Siliziums schon einen mittleren Wert hat. Mit Hilfe des versuchsmäßig bestimmten Wertes des  $\mu_{\sigma\pi}$ -Dipolmoments kann der Wert des  $\mu_{\pi}$ -Dipolmoments errechnet werden (Formel 7):

$$\mu_{\sigma\pi} = \mu_{\sigma} + \mu_{\pi}$$

Es ist aber bekannt, daß die die Extinktion bestimmende Oscillatorstärke (Formel 8):

$$f_{nm} = 1,085 \cdot 10^{11} G \bar{\nu} D_{nm} = \text{konst. } D_{nm}$$

im Falle des Übergangs  $n \rightarrow m (\pi \rightarrow \pi^*)$  beträgt, wo  $G$  der Degenerierungsgrad des  $\pi^*$ -Niveaus ( $m$ ),  $\bar{\nu}$  die zum Elektronenübergang  $n \rightarrow m$  gehörende Wellenzahl und  $D_{nm}$  die Dipolfeldstärke bedeuten, was bei allen drei Verbindungen gleich ist (Formel 9)

$$D_{nm} = \mu_y^2 (\pi \rightarrow \pi^*)$$

$$\epsilon = f[(\mu_y^2 (\pi \rightarrow \pi^*))]$$

weil die Übergangsdipolmomente nur  $y$  Komponenten haben.

Im vorliegenden Falle ist  $G = 1$ , während  $\bar{\nu}$  bei allen Verbindungen fast den gleichen Wert hat, weshalb  $f_{nm}$  nur von  $D_{nm}$  abhängig ist. Der Extinktionskoeffizient ( $\epsilon$ ) wird einen um so höheren Wert haben, je größer laut Formeln 8 und 9 das Dipolmoment  $\mu_y$  ist.

Da die drei Moleküle Strukturen mit identischer Symmetrie aufweisen, können auch die  $\mu_{\pi}$ -Dipolmomente nur Komponenten in Richtung  $y$  haben, es gilt also (Formel 10):

$$\mu_{\pi} = \sum_{i=0}^n \bar{\mu}_{yi} (\pi)$$

wo  $\mu_{yi}$  der Dipolmomentwert der  $i$ -ten  $\pi$ -Bindung ist.

Aus den ähnlichen Abhängigkeiten der Formeln 9 und 10 folgt, daß zwischen  $\epsilon$  und  $\bar{\mu}_\pi$  — da beide nur von Elektronenverschiebung in Richtung  $y$  abhängig sind — eine Korrelationsbeziehung besteht.

Um dies zu zeigen, wurden die zu prüfenden Extinktions- und  $\mu_\pi$ -Werte in Tabelle 5 zusammengefaßt. Letztere wurden aufgrund von Formel 7 errechnet.

Vorstehende Feststellung ist durch zahlenmäßige Ergebnisse nachgewiesen, so läßt sich aufgrund von Formel 9 erwarten, daß die unabhängigen Paarwerte  $\mu_\pi^2$  und  $\epsilon$  eine lineare Korrelation aufweisen (Abb. 6).

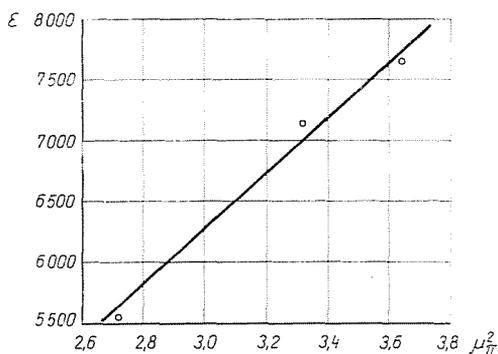


Abb. 6. Korrelationsgerade zwischen  $\mu_\pi^2$  und  $\epsilon$

Tabelle 5 und Abb. 6 zeigen, daß der  $\mu_\pi$ -Wert, weiterhin der Wert des Extinktionskoeffizienten von N-Trimethyl-silyl-pyrrol(III) niedriger als bei N-tert. Butyl-pyrrol-Derivaten ist. Es ist damit erklärbar, daß das tertiäre Kohlenstoffatom nur einen  $+I$ -Effekt hat, daher nimmt der Wert  $\mu_\pi$  des permanenten Dipolmoments und der Wert  $\mu_\pi \rightarrow \mu_\pi^*$  des Übergangsdipolmoments infolge der in Richtung des Ringes zur Geltung kommenden elektronenabstossenden Wirkung zu. Hingegen nimmt beim Siliziumderivat(III) der Wert  $\mu_\pi$  des Dipolmoments, weiterhin der damit in Korrelationsbeziehung stehende Wert  $\epsilon$  infolge der Wirkung des entgegengesetzten geringen  $-M$ -Elektronen-

Tabelle 5

Dipolmomente  $\mu_\sigma, \mu_{\sigma\pi}, \mu_\pi$  und Extinktionskoeffizienten der Verbindungstypen I, II, III

	$\mu_\sigma$	$\mu_{\sigma\pi}$	$\mu_\pi$	$\epsilon$	$\lambda$	$\nu^*$	$\mu_\pi^2$
I	0,15	1,80	1,65	5540	216	46296	2,723
II	-0,081	1,835	1,916	7660	216	46296	3,671
III	0,399	2,224	1,825	7130	217	46083	3,331

niveaus, trotz des höheren  $+I$ -Effekts des Siliziumatoms, ab. Dies bezeugt gleichzeitig, aufgrund eines Vergleichs mit einer analogen Kohlenverbindung, daß das Siliziumatom im Pyrrolderivat nicht nur einen großen  $+I$ - sondern auch einen geringen  $-M$ -Effekt hat, denn sonst müßten die Werte des Extinktionskoeffizienten sowie des  $\mu_\pi$  Dipolmoments höher sein als die Versuchsdaten.

Zur quantitativen Untersuchung des  $\pi$ -Effekts wurde eine exakte ein-elektronische LCAO-MO Berechnung durchgeführt. Aufgrund dieser Berechnung ist die  $\pi$ -Elektronenverteilung in Abb. 7 dargestellt.

Die oben angeführten Ergebnisse werden auch durch Abb. 7 bewiesen. Man sieht, daß die Bindungsordnung Silizium-Stickstoff einen sehr kleinen Wert hat (0,144), ein Umstand, der mit dem geringen  $-M$ -Effekt des Siliziums in Verbindung steht; deshalb ist die  $\pi$ -negative Ladung des Siliziums ebenfalls

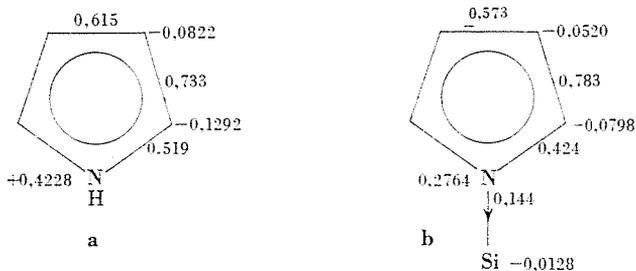


Abb. 7. Elektronenverteilung von Pyrrol (a) und N-Trimethylsilylpyrrol (b)

niedrig. Durch den Dipolwert der entgegengesetzten Si—N-Bindung wird das  $\pi$ -Dipolmoment des Pyrrolringes vermindert, was damit in Einklang ist, daß das Siliziumderivat ein kleineres  $\mu_\pi$ -Dipolmoment hat als das N-tert. Butylpyrrol, da das tertiäre Kohlenstoffatom nur einen  $+I$ -Effekt aufweist, der das  $\mu_\pi$ -Dipolmoment des Pyrrolrings erhöht.

Aus den obigen Ausführungen folgt, daß die Werte der  $\mu_{\sigma\pi}$ -Dipolmomente in sich nicht kennzeichnend sind, da innerhalb dieser sich die Werte der  $\mu_\sigma$ - und  $\mu_\pi$ -Dipolmomente in verschiedenem Maße verändern können. Obzwar z. B. im tert. Butylpyrrol die Werte der  $\mu_\sigma$ - und  $\mu_\pi$ -Dipolmomente von entgegengesetzter Richtung sind, ergeben sie trotzdem einen höheren resultierenden Wert  $\mu_{\sigma\pi}$  als beim Pyrrol, wo sie gleicher Richtung sind.

Die von Verfassern durchgeführten quantenchemischen Berechnungen in bezug auf die  $\sigma$  und  $\pi$  Bindungen sollen in ausführlicher, verbesserter Form in einer folgenden Mitteilung veröffentlicht werden.

### Experimenteller Teil

1. *Pyrrol(I)*: analysenreines Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt. Kp: 129°—130°/760 (Lit: 130—131°/761).

#### 2. *1-tert.-Butyl-pyrrol(II)*

Aus Magnesium (2,4 g) und Äthylbromid (22 g) wurde in ätherischer Lösung (80 ml) Äthylmagnesiumbromid erzeugt. Die ätherische Grignardsche Lösung wurde mit Pyrrol (13,4 g) versetzt, wonach man in stöchiometrischem Verhältnis tert. Butylchlorid (18,6 g) in das Gemisch tropfen ließ. Nach dreistündiger Reaktion ließ man es eine Nacht stehen, dann wurde das ätherische Gemisch in verdünnte eiskalte Salzsäurelösung gegossen und verarbeitet. Das Produkt wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausbeute: 35 ~ 40%.

#### 3. *1-Trimethyl-silyl-pyrrol(III)*

Aus gleichen Stoffmengen wie oben, wurde Äthylmagnesiumbromid erzeugt und die ätherische Lösung mit Pyrrol (13,4 g) und tropfenweise mit Trimethylchlorsilan (22 g) versetzt. Nach dreistündigem Sieden wurde das Produkt eine Nacht stehengelassen. Durch atmosphärische und darauffolgende Vakuumdestillation wurde es vom nichtflüchtigen Magnesiumsalz getrennt. Das Destillat wurde zwecks Reinigung einer fraktionierten Vakuumdestillation unterzogen. Ausbeute: 45%.

#### 4. *2,5-Dimethyl-pyrrol(IV)*

Es wurde aus Azetonylazeton mit Ammoniumkarbonat nach VOGEL bereitet [3].

#### 5. *1-Trimethyl-silyl-2,5-dimethyl-pyrrol(V)*

Die Lösung von Äthylmagnesiumbromid (vgl. II) wurde mit Dimethylpyrrol (20 ml) und nachher tropfenweise mit tert. Butylchlorid (15 g) versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Verbindung (III), sodann wurde in Vakuum fraktioniert. Ausbeute: 50%.

Tabelle 6

Physikalische Konstanten von Pyrrol und seiner substituierten Derivate

	Kp °C (Hgmm)	$MR_{D(ber)}$	$MR_{D(exp)}$
I	129—130 (760)	—	—
II	70— 72 (12)	39,54	39,444
III	44— 46 (40)	43,80	43,481
IV	78— 79 (21)	—	30,162
V	91— 93 (18)	53,06	53,137

## Zusammenfassung

Zwecks Untersuchung der Si—N-Bindung wurden N-substituierte Pyrrolderivate teilweise durch der Literatur entnommene, teilweise durch eigene Methoden der Verfasser hergestellt. Es wurden die Werte der Dipolmomente dieser Verbindungen nach HEDESTRAND, weiterhin ihre Spektren im UV ermittelt.

Es wurde festgestellt, daß die Si—N-Bindung den Charakter einer partiellen Doppelbindung trägt, das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs in geringem Maße in Richtung der *d*-Bahn des Siliziumatoms verschoben ist und eine *dπ*—*pπ*-Bindung auftritt, woraus gefolgert wird, daß der Pyrrolring in wesentlich stärkerem Maße elektronenanziehend wirkt als das Siliziumatom. Die Folgerungen werden durch quantenchemische Berechnungen unterstützt.

## Literatur

1. NAGY, J., HENCSEI, P.: J. Organometal. Chem. **9**, 57 (1967)
2. EBSWORTH, E. A. V.: Chemical Communications **15**, 530 (1966)
3. VOGEL, A. I.: Practical Organic Chemistry, Longmans, Green and Co., London 1956. 838
4. FESSENDEN, R., CROWE, D. F.: J. Org. Chemistry **25**, 598 (1960)
5. NAGY, J., GRESZ, I., FERENCZI-GRESZ, S.: Periodica Polytechnica **10**, 335 (1966)
6. HEDESTRAND, G.: Z. Physik. Chem. **2**, 428 (1929)
7. COWLEY, E. G., PARTINGTON, J. R.: J. Chem. Soc. (London) 1259 (1931)
8. SUTTON, L. E.: Trans. Faraday Soc **30**, 789 (1934)
9. ROBLES, H. DE V.: Rec. trav. chim. **58**, 111 (1939)
10. HÜCKEL, W., DATOW, J., SIMMERSBACH, E.: Z. physik. Chem. A **186**, 129 (1939)
11. KOFOD, H., SUTTON, L. E., JACKSON, J.: J. Chem. Soc. (London) 1467 (1952)
12. BUCKINGHAM, A. D., HARRIS, B., LE FEVRE, R. F. W.: J. Chem. Soc. (London) 1626 (1953)
13. MARINANGELLI, A.: Ann. Chim. **44**, 219 (1954)
14. LUMBROSO, H., PAPPALARDO, G.: Bull. Soc. Chim. 1131 (1960)
15. GURJANOVA, E. N., JANOVSKAJA, L. A., TERENT'EV, A. P., Гурьянова, Е. Н., Яновская, Л. А., Терентьев, А. П.: Journ. phys. chim. [UdSSR] **25**, 897 (1951)
16. DEL RE, G.: J. Chem. Soc. (London) 4031 (1958)

Dr. József NAGY }  
 Pál HENCSEI } Budapest XI., Gellért tér 4, Ungarn  
 Éva GERGŐ }