

Spectroscopic Studies on Ethylene Molecules

III. Coriolis Coupling Coefficients *

S. J. CYVIN and B. N. CYVIN

Institutt for teoretisk kjemi, Norges tekniske høgskole, Trondheim, Norway

The various types of Coriolis coupling in ethylene type molecules are specified in the standard work of Herzberg.¹ Further theoretical considerations of this problem have been reported elsewhere.² Here we wish to present a complete set of values of ζ for ethylene, ethylene-d₄ and ethylene-t₄ as obtained from a recently developed harmonic force field for these molecules.³

Table I. Coriolis coupling coefficients $\zeta^a[i,j]$.

Type	$a[i,j]$	C ₂ H ₄	C ₂ D ₄	C ₂ T ₄
$B_{1g} \times B_{2g}$	$x[5,8]$	0.833	0.858	0.883
	$x[6,8]$	-0.554	-0.514	-0.469
	$x[9,7]$	0.870	0.886	0.898
	$x[10,7]$	-0.492	-0.464	-0.440
$B_{3u} \times A_u$	$x[11,4]$	0.840	0.813	0.786
	$x[12,4]$	-0.542	-0.583	-0.619
$A_g \times B_{2g}$	$y[1,8]$	0.497	0.549	0.640
	$y[2,8]$	-0.041	-0.426	-0.445
	$y[3,8]$	0.867	0.719	0.626
$B_{2u} \times A_u$	$y[9,4]$	0.492	0.464	0.440
	$y[10,4]$	0.870	0.886	0.898
$B_{3u} \times B_{1u}$	$y[11,7]$	0.542	0.583	0.619
	$y[12,7]$	0.840	0.813	0.786
$A_g \times B_{1g}$	$z[1,5]$	-0.016	-0.125	-0.261
	$z[1,6]$	0.873	0.860	0.875
	$z[2,5]$	-0.266	0.220	0.337
	$z[2,6]$	-0.473	-0.462	-0.314
	$z[3,5]$	-0.964	-0.967	-0.905
	$z[3,6]$	0.116	-0.216	-0.369
$B_{2u} \times B_{3u}$	$z[9,11]$	0.058	0.139	0.210
	$z[9,12]$	0.998	0.990	0.978
	$z[10,11]$	-0.998	-0.990	-0.978
	$z[10,12]$	0.058	0.139	0.210
$A_u \times B_{1u}$	$z[4,7]$	0	0	0

* This project has been supported by *Norges tekniske høgskoles fond* (1964).

The desired quantities are obtainable by means of any one of the matrix relations

$$\zeta^a = L^{-1} C^a \tilde{L}^{-1}$$

$$\zeta^a = \tilde{L} G^{-1} C^a \tilde{L}^{-1}$$

$$\zeta^a = \tilde{L} \bar{C}^a L$$

For the theoretical basis and explanation of symbols, see e.g.^{2,4} The numerical results are presented in Table I, where the indices $[i,j]$ are consistent with the conventional numbering of ethylene frequencies.⁴

1. Herzberg, G. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. van Nostrand, New York 1945, p. 467.
2. Meal, J. H. and Polo, S. R. *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 1119; Cyvin, B. N., Cyvin, S. J. and Kristiansen, L. A. *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1967.
3. Cyvin, B. N. and Cyvin, S. J. *Acta Chem. Scand.* **17** (1963) 1831.
4. Meal, J. H. and Polo, S. R. *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 1126.

Received May 28, 1964.

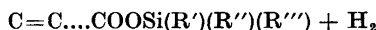
Über Reaktionen von Triäthylsilan mit einigen ungesättigten Carbonsäuren

GERT PETTERSSON

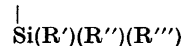
Organisch-chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

Nach unseren jetzigen Kenntnissen kann ein Hydrosilan — HSi(R')(R'')(R'''), wo R', R'' und R''' Halogenatome oder Kohlenwasserstoffreste sind — mit ungesättigten Carbonsäuren nach einer der folgenden Möglichkeiten reagieren:

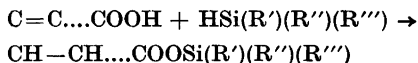
I. Das Hydrosilan ergibt mit der Carboxylgruppe einen Silylester:¹



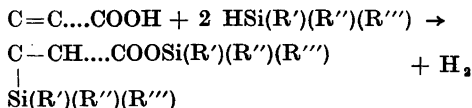
II. Das Hydrosilan wird an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung unter Bildung einer Silacarbonsäure addiert:^{2,3}



III. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung wird bei der Bildung des Silylesters hydriert:^{4,5}



IV. Das Hydrosilan reagiert sowohl nach I wie nach II unter Bildung des Silylesters der Silacarbonsäure:¹



Von diesen vier Reaktionsmöglichkeiten sind I und IV zum erstenmal in dieser Arbeit gemeldet. Dass gesättigte Carbonsäuren mit einem Hydrosilan unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines Silylesters reagieren, ist zwar schon bekannt.⁴⁻⁶ Dass auch ungesättigte Carbonsäuren miteinander in ähnlicher Weise unter Bildung ungesättigter Silylester reagieren können, ist aber nicht früher beschrieben worden.

Tabelle 1.

Ausgangssäure	Triäthylsilylester, Ausbeute %		
	der Ausgangssäure (nach I)	der gesättigten Säure (nach III)	der Silacarbonsäure (nach IV)
Crotonsäure	—	97	—
α,β -Hexensäure	—	96	—
Vinylelessigsäure	—	68	23
β,γ -Hexensäure	—	78	12
Allylessigsäure	—	63	25
Tiglinsäure	21	65	11
β,β -Dimethylacrylsäure	14	79	—
Zimmtsäure	—	95	—

Alle Reaktionen erfordern die Gegenwart von Katalysatoren wie Licht, Peroxyde, Aluminiumhalogeniden, Platin oder Palladium. Das vorliegende Material ist zu gering, um die Formulierung allgemeiner Regeln zuzugeben, nach welchen man den Reaktionsverlauf bei einer gegebenen Kombination von Säure, Hydrosilan und Katalysator voraussagen könnte. Eine Reihe von Versuchen wurde deshalb geplant und zum Teil ausgeführt, in welchen zunächst Triäthylsilan mit ungesättigten Säuren in Gegenwart von Platinchlorwasserstoffsäure in Reaktion gebracht wurde. Aus den Reaktionsgemischen wurden die gebildeten Verbindungen herausfraktioniert und sowohl gaschromatographisch wie IR-spektroskopisch untersucht. Die Silylester der gesättigten Säure (nach III) wurden mit auf andere Weise hergestellten Estern verglichen. Die Tabelle 1 zeigt die erhaltenen Ausbeuten an Triäthylester der Ausgangssäure (nach I), der hydrierten Ausgangssäure (nach III) und der durch Addition des Triäthylsilans an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung der Ausgangssäure gebildeten Silacarbonsäure (nach IV).

Ich möchte Herrn Professor Dr. E. Larsson meinen grossen Dank für seine Unterstützung dieser Arbeit aussprechen.

1. Diese Arbeit.
2. Gadsby, G. N. *Research (London)* 3 (1950) 338.
3. Petrow, A. D., Ssadychsade, Ss. I. und Filatowa, Je. I. *J. Gen. Chem. USSR* 29 (1959) 2896 (*engl. Übers.*).
4. Orlov, N. F., Bogatkin, R. A., Ssergejew, S. I. und Woronkow, M. G. *J. Gen. Chem. USSR* 32 (1962) 642 (*engl. Übers.*).
5. Orlov, N. F., Bogatkin, R. A., Ssergejew, S. I. und Woronkow, M. G. *J. Gen. Chem. USSR* 33 (1963) 1880 (*engl. Übers.*).
6. Orlov, N. F., Bogatkin, R. A., Ssergejew, S. I. und Woronkow, M. G. *J. Gen. Chem. USSR* 32 (1962) 2526 (*engl. Übers.*).

Eingegangen am 25. Juni 1964.