

Gruppen hervor. Die anderen Absorptionsbanden bestätigen die Anwesenheit der Carbazol- und Äthyl-Gruppen (720, 750 und 2880 cm⁻¹).

Arbeitsvorschrift

5 g *N*-Vinylcarbazol löst man in 100 ml CCl₄, leitet 3 g S₂Cl₂ ein und läßt die Mischung 12 Std. stehen. Man erhält 8 g olivgrünes Polymeres, das 1 Std. mit einer 10-proz. wäßrigen Na₂SO₃-Lösung gekocht wird. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen hinterbleiben 7.5 g braunes Pulver, Fp = 190 bis 220 °C, Löslichkeit in Dioxan: 1 g/100 ml, in Toluol: 0.5 g/100 ml.

Eingegangen am 31. Juli 1969, ergänzt am 1. September [Z 81]

[*] Dr. inż. J. Pielichowski
Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
Blachownia Sl. k/Kędzierzyna (Polen)

[1] J. B. Conant, E. B. Hartshorn u. G. O. Richardson, J. Amer. chem. Soc. 42, 585 (1920).

[2] R. C. Fuson, C. C. Price, R. A. Bauman, O. H. Bullitt, W. R. Hatchard u. E. W. Maynert, J. org. Chemistry 11, 469 (1946).

[3] L. J. Bellamy: The Infra-red Spectra of Complex Molecules. Methuen, London 1959, S. 352.

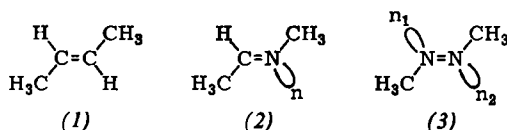
Über die Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare im Azomethan^[1]

Von E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung^[*]

Das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronenpaaren n₁ und n₂ der *trans*-konfigurierten Azogruppe in aromatischen und aliphatischen Azoverbindungen ist seit langem Gegenstand zahlreicher Diskussionen. Aus elektronen-spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen wurden für die Aufspaltung der Niveaus der beiden Linearkombinationen

$$n_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (n_1 + n_2), (A_g); \quad n_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (n_1 - n_2), (B_u)$$

Werte zwischen 0 und 7 eV abgeleitet^[2]. Wir berichten nun über das Ergebnis, welches an *trans*-Azomethan (3) mit der Photoelektron-Spektroskopie^[3] erhalten wurde^[4]. Zum Vergleich haben wir die Photoelektron-Spektren von *trans*-2-Buten (1) und von *trans*-*N*-Äthyliden-methylamin (2) herangezogen.



Das π -Ionisationspotential π -IP (alle Werte beziehen sich jeweils auf die entsprechenden Bandenmaxima; vertikale Ionisation) verschiebt sich beim sukzessiven Ersatz der C- durch N-Atome nach höheren Werten: π -IP(1) = 9.11 eV; π -IP(2) = 10.66 eV; π -IP(3) = 11.84 eV. Bei (1) und (3) zeigt die entsprechende Bande eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur mit einer Aufspaltung von 0.17 bzw. 0.15 eV. (Charakteristische Streckschwingungsfrequenzen der nicht-ionisierten Doppelbindungen im Grundzustand: (1) C = C: 0.21 eV^[5]; (3) N = N: 0.17 eV^[6].) Die höheren σ -Ionisationspotentiale verlagern sich in der Reihe (1), (2), (3) ebenfalls nach höheren Werten, wobei der Habitus des σ -Bandenzugs im wesentlichen erhalten bleibt.

Die im Spektrum von (2) bei 9.49 eV auftretende Bande muß deshalb der Ionisation eines der einsamen Elektronen im Orbital n zugeordnet werden.

Im Spektrum von (3) liegt die erste Bande bei 8.98 eV, d. h. bei einem niedrigeren Wert als im Spektrum von (2). Dies weist bereits auf eine starke Aufspaltung der Orbitale n₊ und n₋ hin, wobei — aufgrund theoretischer Berechnungen — die genannte Bande der Ionisation aus n₊ zugeordnet wird: n₊-IP = 8.98 eV. Die Bande, die der Ionisation aus dem energetisch tiefer liegenden Orbital n₋ entspricht, findet man bei 12.3 eV. Sie fällt teilweise mit der π -Bande bei 11.84 eV zusammen, so daß das n₋-Ionisationspotential nur auf etwa ± 0.2 eV festgelegt werden kann: n₋-IP = 12.3 \pm 0.2 eV. Aus diesen Werten ergibt sich die gesuchte Aufspaltung zu

$$\Delta = n_- \text{-IP} - n_+ \text{-IP} = 3.3 \pm 0.2 \text{ eV}$$

Semi-empirische SCF-MO-Berechnungen nach dem MINDO/1-Verfahren^[7] stimmen qualitativ mit den experimentellen Ergebnissen überein, sowohl was die Zuordnung der Banden als auch was die Größenordnung der beobachteten Verschiebungen und Aufspaltungen betrifft. Im speziellen wird für (3) eine Aufspaltung Δ (berechnet) = 2.2 eV vorausgesagt, die gegenüber Änderungen des Winkels C—N=N im Bereich 110 bis 130 ° relativ unempfindlich ist.

Eingegangen am 25. August 1969 [Z 83]

[*] Dr. E. Haselbach, Dr. J. A. Hashmall, Prof. Dr. E. Heilbronner und Dipl.-Chem. V. Hornung
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

[1] 4. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts 4651 des Schweizerischen Nationalfonds. — 3. Mitteilung: P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, Tetrahedron Letters 1969, 4025.

[2] Vgl. z. B.: H. H. Jaffé, Si-Jung Yeh u. R. W. Gardner, J. molecular Spectroscopy 2, 120 (1958); R. Hochstrasser u. S. Lower, J. chem. Physics 35, 3505 (1962); G. Kortüm u. H. Rau, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 976 (1964); M. B. Robin, R. R. Hart u. N. A. Kuebler, J. Amer. chem. Soc. 89, 1564 (1967); M. B. Robin u. W. T. Simpson, J. chem. Physics 36, 580 (1962).

[3] D. W. Turner, Proc. Roy. Soc. (London) A 307, 15 (1968).

[4] Die Photoelektron-Spektren wurden auf einem modifizierten Gerät der Fa. Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) aufgenommen.

[5] K. Nakanishi: Infrared Absorption Spectroscopy. Holden Day, San Francisco 1962, S. 24.

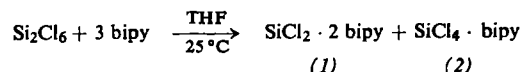
[6] E. J. Blau, B. F. Hochhelmer u. H. J. Unger, J. chem. Physics 34, 1061 (1961).

[7] M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw Hill, New York 1969, S. 447.

Bildung eines Silylenkomplexes beim base-katalysierten Zerfall des Hexachlordisilans

Von D. Kummer und H. Köster^[*]

Aus Hexachlordisilan und 2,2'-Bipyridyl (bipy) entsteht in Pentan ein gelblich-weißes, stabiles 1 : 1-Addukt^[1,2], während in Tetrahydrofuran (THF) schon bei 25 °C rasch Grünfärbung eintritt^[1]. Wir konnten bei der Untersuchung dieser Reaktion jetzt durch Umsetzung von Si₂Cl₆ und bipy im Molverhältnis 1 : 3 SiCl₂ · 2 bipy (1) isolieren. Damit ist erstmalig der direkte Nachweis einer base-katalysierten Disproportionierung von Si₂Cl₆ gelungen, die über eine SiCl₂-Zwischenstufe verläuft (vgl. dazu^[3]).



Beide Reaktionsprodukte bilden sich quantitativ und fallen als grüner Niederschlag aus. Bei anderen Molverhältnissen von Si₂Cl₆ und bipy (1 : 1 bis 1 : 3) entsteht in jedem Fall jeweils 1 mol (2) pro mol Si₂Cl₆, da es schwerlöslicher als (1) ist, z. B.: