

Hans Bock, Hans Seidl und Martin Fochler

d-Orbitaleffekte in silicium-substituierten  $\pi$ -Elektronensystemen, X<sup>1)</sup>

## Vertikale Ionisierungsenergien von Alkyl- und Silyl-benzolen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 29. Februar 1968)

■  
Unterschiede in den massenspektroskopisch bestimmten vertikalen Ionisierungsenergien von Alkyl- und Silyl-benzolen  $C_6H_5-X$  ( $X = H, CH_3, C(CH_3)_3, CH_2C(CH_3)_3, Si(CH_3)_3, CH_2Si(CH_3)_3, CH(Si(CH_3)_3)_2, C(Si(CH_3)_3)_3$  und  $CH_2C(Si(CH_3)_3)_3$ ) lassen sich mit unterschiedlicher induktiver Polarisation  $+I_{Si} > +I_C$  sowie zusätzlicher Elektronen-Rückgabe  $Si \leftarrow C_\pi$  interpretieren. Die obersten besetzten Molekülorbitale linearer  $\pi$ -Elektronensysteme werden von  $R_3C-$ ,  $R_3Si-$  und  $R_3SiCH_2$ -Substituenten gleichsinnig beeinflusst.

■  
Die voneinander abweichenden Grundzustandseigenschaften<sup>2)</sup> vergleichbarer Kohlenstoff- und Silicium-Verbindungen werden oft mit sogenannten „ $p\pi d\pi$ “-Anteilen gedeutet. Die durch derartige Wechselwirkungen sowie die durch induktive Substituenteneffekte bedingten Energieänderungen sind jedoch mit wenigen Ausnahmen<sup>3–6)</sup> unbekannt. Während Elektronenübergänge nur die Differenzen der Substituenteneffekte im Grundzustand und in den angeregten Zuständen wiedergeben, läßt sich der Einfluß auf einzelne Molekülorbitale mit Hilfe geeigneter Meßmethoden<sup>1,3–8)</sup> erfassen. Informationen über die relativen Lagen der obersten besetzten Energieniveaus alkyl- und silyl-substituierter  $\pi$ -Elektronensysteme sind insbesondere aus Charge-Transfer-Übergängen von Donator/Akzeptor-Komplexen<sup>4,5)</sup> sowie aus Ionisierungsenergien<sup>3,6)</sup> erhältlich.

<sup>1)</sup> IX. Mittel.: F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt und H. Seidl, Helv. chim. Acta **51**, 707 (1968).

<sup>2)</sup> F. G. A. Stone und D. Seyferth, J. inorg. nuclear. Chem. **1**, 122 (1955); C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworths Scientific Publication, London 1960; H. Bürger, Fortschr. der chem. Forsch. **9**, 1 (1967).

<sup>3)</sup> S. Bell und A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. **62**, 3005 (1966).

<sup>4)</sup> H. Bock und H. Alt, Angew. Chem. **79**, 934 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 943 (1967).

<sup>5)</sup> H. Bock und H. Alt, Chem. Commun. **1967**, 1299; sowie J. organomet. Chem. **12**, 103 (1968).

<sup>6)</sup> H. Bock und H. Seidl, Angew. Chem. **79**, 1106 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 1085 (1967); sowie J. organomet. Chem. **12**, 87 (1968)

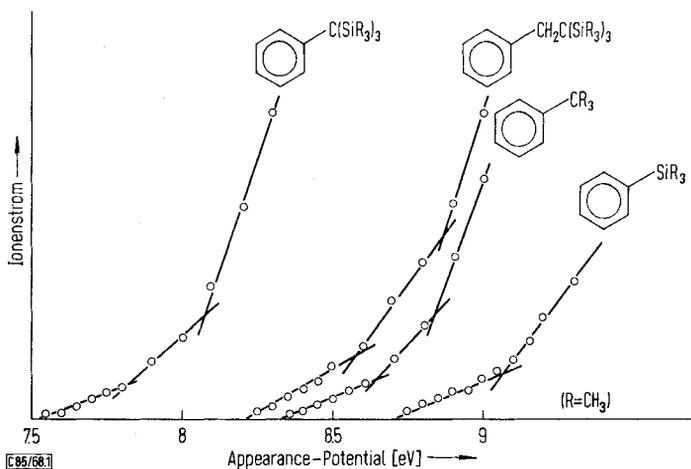
<sup>7)</sup> H. Bock und H. Alt, Angew. Chem. **79**, 932 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 941 (1967).

<sup>8)</sup> H. Alt, H. Bock, F. Gerson und J. Heinzer, Angew. Chem. **79**, 933 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 941 (1967).

## Die vertikalen Ionisierungsenergien der Alkyl- und Silyl-benzole 1–9

	1	H	6	CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(1)
	2	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7	C(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
	3	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
	4	CH <sub>3</sub>	9	CH <sub>2</sub> C(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
	5	CH <sub>2</sub> (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )			

wurden bestimmt, um a) aus ihnen Auskünfte über die Substituenteneffekte auf das oberste besetzte Benzol-Molekülorbital zu erhalten, sie b) mit den Charge-Transfer-Energien ihrer TCNE-Komplexe<sup>4)</sup> zu korrelieren sowie c) mit den Meßergebnissen an alkyl- und silyl-substituierten *linearen*  $\pi$ -Elektronensystemen wie Äthylen-<sup>6)</sup>, Butadien-<sup>9)</sup>, Acetylen- und Polyacetylen-<sup>10)</sup>Derivaten zu vergleichen. Im Gegensatz zu den „adiabatischen“ Ionisierungsenergien aus Elektronenspektren entsprechen die massenspektroskopisch bestimmten Appearance-Potentiale einer „vertikalen“ Anregung im *Franck-Condon*-Schema<sup>11)</sup>. Die übereinstimmenden Ergebnisse<sup>12)</sup> nach verschiedenen Meßmethoden für Benzol ( $IE_a = 9.24$  eV,  $IE_v = 9.20$  eV) oder Toluol ( $IE_a = 8.82$  eV,  $IE_v = 8.80$  eV) zeigen jedoch, daß die vertikalen Anregungen hier näherungsweise den  $0 \rightarrow 0$ -Übergängen zugeordnet werden können. Die einzelnen Meßwerte lassen sich aus den – nach dem RPD (retarding potential difference)-Verfahren mit einer Fox-Ionenquelle<sup>13)</sup> aufgenommen – Ionenstrom/Appearance-Potential-Diagrammen (Abbild. 1) eindeutig entnehmen.



Abbild. 1. Ionenstrom/Appearance-Potential-Diagramme für repräsentative Alkyl- und Silyl-benzole

<sup>9)</sup> H. Bock und H. Seidl, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

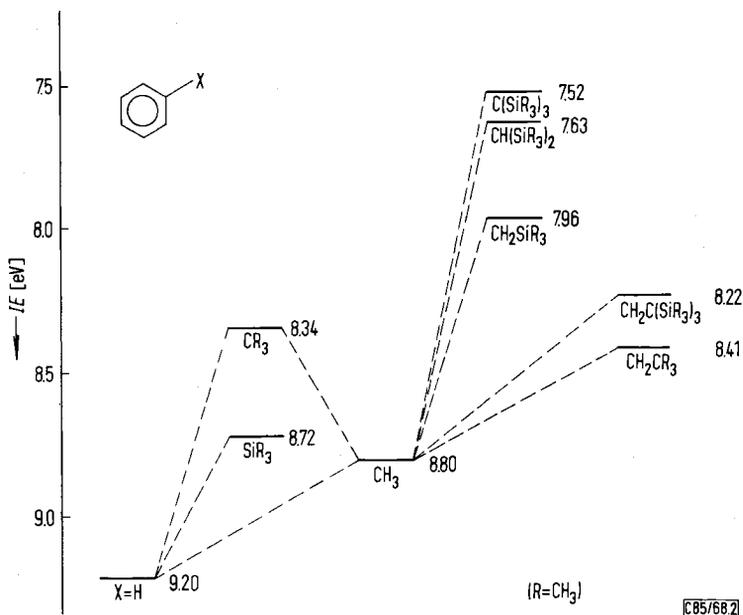
<sup>10)</sup> H. Bock und H. Seidl, J. chem. Soc. [London], im Druck.

<sup>11)</sup> R. I. Reed, Ion Production by Electron Impact, Academic Press, London, New York 1962.

<sup>12)</sup> C. E. Melton und W. H. Hamill, J. chem. Physics **41**, 3464 (1964).

<sup>13)</sup> R. E. Fox, W. M. Hickam, T. Kjeldaa und D. J. Grove, Physic. Rev. **84**, 859 (1951).

Im allgemeinen entsprechen die Ionisierungsenergien nach dem Theorem von Koopmans<sup>14)</sup> den Energien der höchsten besetzten Moleküzzustände. Das folgende Schema (Abbild. 2), auf dessen Ordinate sinkende Ionisierungsenergien aufgetragen sind, gibt daher unter der Annahme einer gleichartigen Stabilisierung der gebildeten Radikalkationen zugleich die Lage der obersten besetzten Benzol-Molekülorbitale wieder.



Abbild. 2. Vertikale Ionisierungsenergien  $IE$  [eV] von Alkyl- und Silyl-benzolen

### a) Diskussion der Substituenteneffekte

Aus dem Energieniveau-Schema (Abbild. 2) ist zu entnehmen:

1. Die Ionisierungsenergien aller Alkyl- und Silyl-benzole liegen *über* dem Wert für das unsubstituierte  $\pi$ -Elektronensystem. Von den entarteten bindenden  $e_{1g}$ -Molekülorbitalen des Benzols wird somit das symmetrische  $\psi_s$  durch eine insgesamt positiv-induktive Störung angehoben.

2. Die Ionisierungsenergie von Trimethylsilyl-benzol liegt 0.38 eV über der des tert.-Butyl-Derivates, obwohl die induktive Störung durch die SiR<sub>3</sub>-Gruppe größer sein sollte: Der  $+I_{SiR_3}$ -Effekt einer zum Aromaten  $\beta$ -ständigen SiR<sub>3</sub>-Gruppe ergibt sich — bei Vernachlässigung konjugativer Wechselwirkungen über das tetraedrische Kohlenstoff-Zentrum hinweg<sup>15)</sup> sowie eventueller Hyperkonjugationseffekte im Grundzustand<sup>16)</sup> — aus der Differenz der Ionisierungsenergien von Toluol (4) und

<sup>14)</sup> T. Koopmans, Physica, Bd. 1, S. 104, Nijhoff, Den Haag 1934.

<sup>15)</sup> So zeigt z. B. Diphenyl-methan gegenüber Toluol bei gleicher Bandenlage nur verdoppelte Extinktion: G. Kortüm und G. Dreesen, Chem. Ber. **84**, 182 (1951).

<sup>16)</sup> A. Streitwieser jr., Molecular Theory for Organic Chemists, S. 134, Wiley, New York, London 1962.

$\omega$ -Trimethylsilyl-toluol (5) zu  $IE_4 - IE_5 = 0.8 \text{ eV}$ . Mit dem gebräuchlichen Abschwächungsfaktor für  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständige Substituenten  $I_\beta : I_\alpha = 0.6^{17)}$  sollte demnach der  $+I_{SiR_3}$ -Effekt einer  $\alpha$ -Silylgruppe mehr als 1 eV betragen. Da die Ionisierungsenergie des Trimethylsilyl-benzols jedoch nur 0.48 eV über der von Benzol liegt, muß das  $\psi_s$ -Molekülorbital durch eine zusätzliche Elektronen-Rückgabe  $Si \leftarrow C_\pi$  abgesenkt worden sein. Als Akzeptor-Atomorbitale des Siliciums mit  $\pi$ -Symmetrie kommen unter anderem  $3d_{Si}$ -Zustände in Betracht, die im freien Atom etwa 6 eV über den besetzten  $3p_{Si}$ -Zuständen liegen.

3. Der induktive Effekt  $\gamma$ -ständiger Silylgruppen ist — wie der Vergleich von 1-Phenyl-2.2.2-tris(trimethylsilyl)-äthan (9) mit tert.-Butyl- (3) oder Neopentyl-benzol (8) zeigt — gegenüber dem in  $\beta$ -Stellung stark vermindert. Eine räumliche  $d/\pi$ -Wechselwirkung zwischen den  $\gamma$ -ständigen Siliciumatomen und den *ortho*-Kohlenstoff- $\pi$ -Zentren infolge Abwinkelung der Seitenkette zum Kern<sup>18)</sup> ist wegen der höheren Ionisierungsenergie  $IE_8 > IE_9$  auszuschließen.

4. Für  $R_3SiCH_2$ -Substituenten wird außer dem induktiven Effekt der  $\beta$ -ständigen Silylgruppe ebenfalls eine konjugative Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -Elektronensystem diskutiert, die nach Modellrechnungen z. B. über eine wechselseitige Hyperkonjugation der dazwischenliegenden  $CH_2$ -Gruppe<sup>19)</sup> erfolgen könnte. Im Grundzustand sind die gleichsinnig wirkenden induktiven und hyperkonjugativen Störungen jedoch nicht zu trennen, zudem werden letztere allgemein als vernachlässigbar klein angesehen<sup>16)</sup>. Die niedrigste Ionisierungsenergie zeigt daher erwartungsgemäß das  $\omega,\omega,\omega$ -Tris(trimethylsilyl)-toluol (7). Die starke Elektronendonatorwirkung von  $CH_2SiR_3$ -Gruppen bestätigen zahlreiche weitere Befunde wie Dipolmomente<sup>19)</sup>,  $pK$ -Messungen<sup>20)</sup>, chemische Verschiebungen von Protonen<sup>6, 10, 21)</sup>, reaktionskinetische Daten<sup>22)</sup>, Charge-Transfer-Übergänge<sup>4)</sup> (vgl. Abbild. 3) sowie vertikale Ionisierungsenergien anderer  $\pi$ -Elektronensysteme<sup>6, 10)</sup> (vgl. Abbild. 4).

## b) Korrelation der vertikalen Ionisierungsenergien mit Charge-Transfer-Anregungsenergien

Die vorstehend diskutierten Substituenteneffekte  $+I_{SiR_3} > +I_{CH_2SiR_3} > +I_{CR_3}$  sowie die zusätzliche Elektronenakzeptorfunktion  $Si \leftarrow C_\pi$   $\alpha$ -ständiger Silylgruppen waren bereits einer Diskussion der Charge-Transfer-Übergänge der Tetracyanäthylen-Komplexe dieser Alkyl- und Silyl-benzole<sup>4)</sup> zugrunde gelegt worden. Für den Zusammenhang zwischen der Charge-Transfer-Anregungsenergie  $\nu_{m}^{CT}$ , der adiabatischen

17) O. Emmer und J. Jonas, Collect. czechoslov. chem. Commun. **27**, 2296 (1962).

18) A. G. Brook und J. B. Pierce, Canad. J. Chem. **42**, 298 (1964).

19) J. Nagy, J. Réffy, A. Kuzsmann-Borbély und K. Pálóssy-Becker, J. organomet. Chem. **7**, 393 (1967).

20) C. Eaborn, Organosilicon Compounds, S. 91 ff, Butterworths Scientific Publikation, London 1960.

21) C. S. Kraihanzel und M. L. Losee, J. organomet. Chem. **10**, 427 (1967).

22) C. Eaborn, G. A. Skinner und D. R. M. Walton, J. organomet. Chem. **6**, 438 (1966); s. auch D. R. M. Walton, J. organomet. Chem. **3**, 438 (1965), sowie R. W. Bott, C. Eaborn und D. R. M. Walton, J. organomet. Chem. **2**, 154 (1964), sowie L. H. Sommer, L. S. Tyler und F. C. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2872 (1948).

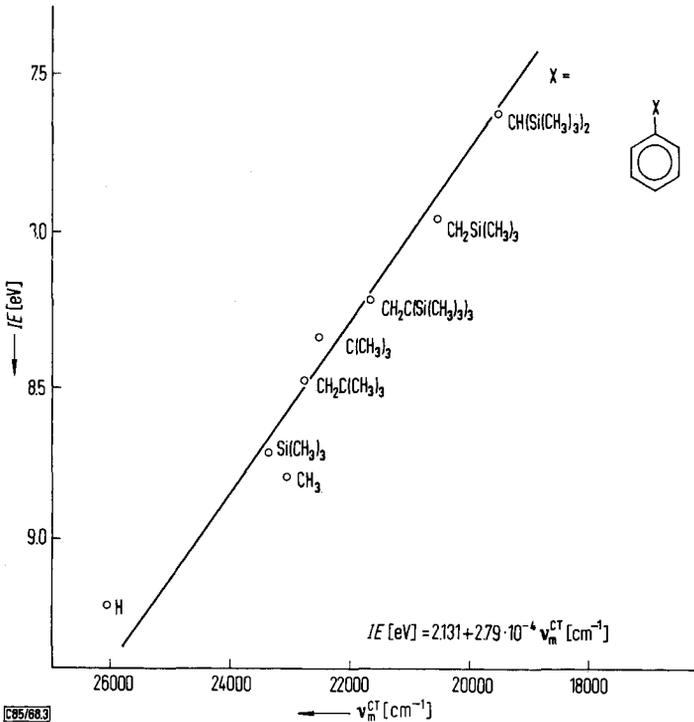
Ionisierungsenergie des Donators  $IE_D$  und der Elektronenaffinität des Akzeptors  $EA_A$  folgt aus der von Mulliken entwickelten Theorie der CT-Komplexe die Beziehung<sup>23)</sup>:

$$\nu_m^{CT} = IE_D - EA_A + E_C + \frac{K}{IE_D - EA_A + E_C} \quad (2)$$

Der Energieterm  $E_C$  enthält vor allem die *Coulomb*-Anziehung zwischen Donator-Kation und Akzeptor-Anion nach der Anregung, fernerhin die Polarisierungsenergie und die Bindungsenthalpie des Systems D---A im Grundzustand. Bei hoher Ionisierungsenergie des Donators ( $IE_D > 7.5$  eV), bei gleichem Akzeptor ( $EA_A = \text{konstant}$ ) und innerhalb einer vergleichbaren Verbindungsreihe ( $E_C \sim \text{konstant}$ ) vereinfacht sich die Beziehung (2) in erster Näherung zu

$$\nu_m^{CT} = a IE_D + b \quad (3)$$

Der resultierende lineare Zusammenhang<sup>24)</sup> im Korrelationsdiagramm  $IE/\nu_m^{CT}$  (Abbild. 3) belegt, daß die Näherung (3) auf die dort enthaltenen Alkyl- und Silylbenzole anwendbar ist. Darüber hinaus liefern die den Charge-Transfer-Anregungen zugrunde liegenden „adiabatischen“ Ionisierungsenergien einen weiteren Hinweis dafür, daß die massenspektroskopisch bestimmten „vertikalen“ Ionisierungspotentiale von Alkyl- und Silyl-benzolen einem  $0 \rightarrow 0$ -Übergang zugeordnet werden können.



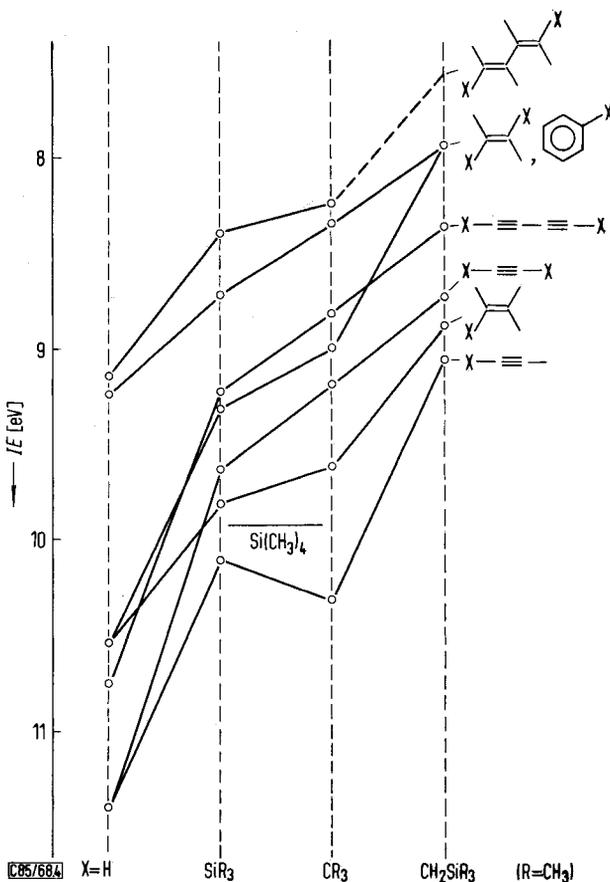
Abbild. 3. Korrelationsdiagramm  $IE$  [eV]/ $\nu_m^{CT}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] für Alkyl- und Silylbenzole

<sup>23)</sup> G. Briegleb, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer Verlag, 1961.

<sup>24)</sup> Bezüglich einer ausführlichen Diskussion von Lage und Intensität der CT-Banden unter Einschluß der Jodkomplexe vgl. H. Bock und H. Alt, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

### c) Vertikale Ionisierungsenergien weiterer alkyl- und silyl-substituierter $\pi$ -Elektronensysteme

Vertikale Ionisierungsenergien, die unter den eingangs spezifizierten Annahmen die Energie des obersten besetzten Molekülzustandes festlegen und daher Anhaltspunkte für die Diskussion von Substituenteneffekten auf andere Grundzustandseigenschaften wie IR- oder  $^1\text{H-NMR}$ -Daten liefern, wurden für mehr als 50 alkyl- und silyl-substituierte, lineare und cyclische  $\pi$ -Elektronensysteme<sup>6,9,10,25</sup> bestimmt (vgl. Abbild. 4).

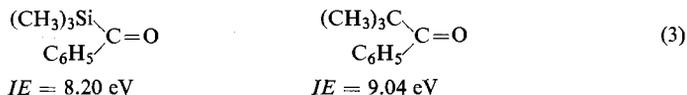


Abbild. 4. Vertikale Ionisierungsenergien  $IE$  [eV] für lineare und cyclische  $\pi$ -Elektronensysteme mit Substituenten  $X = H, Si(CH_3)_3, C(CH_3)_3$  und  $CH_2Si(CH_3)_3$

Wie aus Abbild. 4 ersichtlich, werden die unter a) bereits diskutierten Substituenteneffekte  $+I_{SiR_3} > +I_{CH_2SiR_3} > +I_{CR_3}$  und  $Si_\alpha \leftarrow C_\pi$  durch die Messungen an anderen isokonjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen weiterhin bestätigt. Die einzige Ausnahme bildet Trimethylsilylacetylen, dessen massenspektroskopisches Appearance-Potential über dem des tert.-Butyl-Derivates liegt: Die eingezeichnete Ionisierungsenergie von

<sup>25</sup> H. Bock und H. Seidl, unveröffentlicht.

Tetramethylsilan ( $IE = 9.98 \text{ eV}$ )<sup>26)</sup> läßt jedoch darauf schließen, daß hier die Anregung aus dem  $\sigma$ -Gerüst erfolgt. Vakuum-UV-Spektren<sup>27)</sup> geeigneter Acetylen-Derivate sollen über eine Zuordnung des erlaubten  ${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Sigma^+$ -Überganges zur Klärung der  $\sigma/\pi$ -Reihenfolge beitragen. Im Falle der Phenyl-trimethylsilyl- und Phenyl-tert.-butyl-ketone



ist die Differenz  $IE_{\text{C}} - IE_{\text{Si}} = 0.84 \text{ eV}$  auf eine Anhebung der Energie  $E(n_{\text{O}})$  des angeregten Elektronenpaares am Sauerstoff  $n_{\text{O}}$  durch den induktiven Effekt der hier  $\beta$ -ständigen Silylgruppe zurückzuführen und steht daher ebenfalls im Einklang mit den unter a) diskutierten Substituenteneinflüssen.

Mit Ausnahme der monosubstituierten Acetylene werden die Ionisierungsenergien der untersuchten Verbindungsklassen durch  $\text{R}_3\text{Si}$ -,  $\text{R}_3\text{C}$ - und  $\text{R}_3\text{SiCH}_2$ -Gruppen jeweils gleichsinnig beeinflusst. Die unterschiedlichen Beträge der Substituenteneffekte auf das oberste besetzte Molekülorbital  $\Psi_{\text{J}}$  der einzelnen  $\pi$ -Elektronensysteme lassen sich in einem Ein-elektronen-MO-Modell qualitativ mit verschiedenen starken Störungen  $\delta\alpha_{\mu}$  der Coulomb-Integrale  $\alpha_{\mu}$  und  $\delta\beta_{\mu\text{Si}}$  der Resonanzintegrale  $\beta_{\mu\text{Si}}$  diskutieren. Für die dadurch bewirkten Änderungen  $\delta\varepsilon_{\text{J}}$  der Eigenwerte  $\varepsilon_{\text{J}}$  gilt nach Störungsrechnung 1. Ordnung:

$$\delta\varepsilon_{\text{J}} = \sum_{\mu} c_{\text{J}\mu}^2 \delta\alpha_{\mu} + 2 \sum_{\mu\text{Si}} c_{\text{J}\mu} c_{\text{J}\text{Si}} \delta\beta_{\mu\text{Si}} \quad (4)$$

Die induktive Störung  $\delta\alpha_{\mu}$  steigt in der Reihenfolge der Substituenten  $\text{CR}_3 < \text{CH}_2\text{SiR}_3 < \text{SiR}_3$  und mit dem Betrag der Koeffizienten  $c_{\text{J}\mu}$  an den Substitutionszentren  $\mu$  in der Reihenfolge Acetylen > Äthylen > Butadien > Benzol. In gleichem Sinne nimmt — unter Annahme konstanter Koeffizienten  $c_{\text{J}\text{Si}}$  und Störungen  $\delta\beta_{\mu\text{Si}}$  — die dem induktiven Effekt entgegenwirkende Elektronenrückgabe  $\text{Si} \leftarrow \text{C}_{\pi}$  in  $\alpha$ -Silylgruppen zu. Insgesamt erlaubt bereits das vorstehende einfache Modell, die beobachtete Reihenfolge der Ionisierungsenergien (Abbild. 4) zu verstehen: Die relativen Energien  $\varepsilon_{\text{J}} + \delta\varepsilon_{\text{J}}$  des obersten besetzten Molekülorbitals  $\Psi_{\text{J}}$  steigen in den einzelnen  $\pi$ -Elektronensystemen (Acetylen > Äthylen > Butadien > Benzol) je nach Substituentenzahl und -art ( $\text{CH}_2\text{SiR}_3 > \text{CR}_3 > \text{SiR}_3$ ) verschieden stark an. Berechnungen nach dem PPP-Verfahren, in welchem sich die Akzeptorfunktion von Silylgruppen durch geeignete Parametrisierung zusätzlicher Zentren simulieren läßt, führen zu einer Reproduktion der numerischen Werte<sup>28)</sup> und bestätigen so die hier gegebene qualitative Diskussion der Substituenteneffekte in silicium-substituierten  $\pi$ -Elektronensystemen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk möchten wir auch an dieser Stelle für ihre großzügige Unterstützung danken.

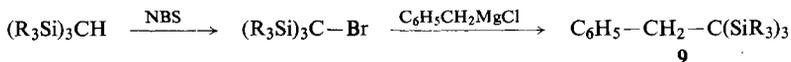
<sup>26)</sup> G. G. Hess, F. W. Lampe und L. H. Sommer, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5327 (1965).

<sup>27)</sup> H. Bock, J. Kaiser und H. Seidl, in Vorbereitung.

<sup>28)</sup> J. Kroner und H. Bock, Theoret. chim. Acta, im Druck.

## Beschreibung der Versuche

*Alkyl- und Silyl-benzole*: **1**, **3** und **4** sind im Handel erhältlich, **2**<sup>29)</sup>, **5**<sup>30)</sup>, **6**<sup>31)</sup>, **7**<sup>31)</sup> und **8**<sup>32)</sup> lassen sich nach Literaturvorschriften durch Grignard-<sup>29,30,32)</sup> oder „in situ-Grignard“-Reaktionen<sup>31)</sup> gewinnen. Flüssige Verbindungen wurden gaschromatographisch mit einer 6m-Siliconsäule SE 30 gereinigt, **7** mehrfach sublimiert. Die Darstellung von **9** gelingt nach:



75 g (0.35 Mol) *Tris(trimethylsilyl)-methan*, 51 g (0.35 Mol) *N-Brom-succinimid* und 0.3 g Benzoylperoxid werden in 740 ccm CCl<sub>4</sub> 48 Stdn. gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und unumgesetzter Ausgangsverbindung i. Vak. hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, dessen methanolische Lösung beim Stehenlassen 47 g (35%) *Tris(trimethylsilyl)-methylbromid* mit Schmp. 190° (im geschlossenen Rohr) abscheidet.

C<sub>10</sub>H<sub>27</sub>BrSi<sub>3</sub> (311.5) Ber. C 38.56 H 8.74 Gef. C 38.70 H 8.78

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 9.82 ppm.

Zu einer Grignard-Lösung aus 12.6 g (0.1 Mol) *Benzylchlorid* und 2.4 g (0.1 g-Atom) *Magnesium* in 100 ccm Äther werden bei 20° 23.2 g (0.075 Mol) *Tris(trimethylsilyl)-methylbromid* in 30 ccm Äther getropft. Nach 30 Min. Rühren zieht man das Lösungsmittel ab und erhitzt den Rückstand 10 Stdn. auf 150°. Das Reaktionsgemisch wird hydrolysiert und mehrfach mit Äther extrahiert. Die über CaCl<sub>2</sub> getrocknete Ätherlösung scheidet beim Abziehen des Lösungsmittels 12 g (50%) kristallines **9** ab, das aus Methanol umkristallisiert bei 83–84° schmilzt. Die Analysendaten sind zusammen mit denen der anderen dargestellten Benzolderivate in der nachstehenden Tab. aufgeführt, das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt außerhalb des Aromatenbereiches 2 Signale bei 6.91 und 9.89 ppm im Intensitätsverhältnis 2 : 27.

Aus dem bislang unbekanntem *Tris(trimethylsilyl)-methylbromid* entsteht im Gegensatz zu obiger Umsetzung mit *Phenylmagnesiumbromid* nicht *Tris(trimethylsilyl)-toluol* (**7**), sondern nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches *Tris(trimethylsilyl)-methan*. Auch die Umsetzung der *Tris(trimethylsilyl)-methyl-Grignard-Verbindung* – nachgewiesen durch Deuterolyse zu ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CD – mit Brombenzol führt vermutlich aus sterischen Gründen nicht zu **7**; Hydrolyse des Reaktionsgemisches liefert quantitativ wiederum *Tris(trimethylsilyl)-methan*.

Analytische Daten der dargestellten Alkyl- und Silyl-benzole

Nr.	Verbindung	Sdp./Torr (Schmp.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	169–171°/720	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> Si (150.3)	Ber. 72.92 9.39 Gef. 72.79 9.30
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> –Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	76°/13	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Si (164.4)	Ber. 73.09 9.81 Gef. 73.15 9.70
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	56–58°/1	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> Si <sub>2</sub> (236.5)	Ber. 66.02 10.23 Gef. 66.35 10.32
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(160–161°)	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> Si <sub>3</sub> (308.7)	Ber. 62.25 10.45 Gef. 61.85 10.67
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	73–75°/16	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> (148.1)	Ber. 89.12 10.88 Gef. 89.26 10.93
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> C(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(83–84°)	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> Si <sub>3</sub> (322.7)	Ber. 63.27 10.62 Gef. 63.37 10.49

*Vertikale Ionisierungsenergien*: Die Messungen erfolgten mit einem Massenspektrometer KRUPP MAT CH 4 mit Fox-Ionenquelle<sup>11)</sup>. Die jeweils viermal bestimmten Meßwerte streuten maximal um ±0.04 eV.

<sup>29)</sup> K. Bowden und E. A. Braude, J. chem. Soc. [London] 1952, 1068.

<sup>30)</sup> H. Gilman und F. J. Marshall, J. Amer. chem. Soc. 71, 2066 (1948).

<sup>31)</sup> R. L. Merker und M. J. Scott, J. Amer. chem. Soc. 85, 2243 (1963).

<sup>32)</sup> E. Berliner und F. Berliner, J. Amer. chem. Soc. 71, 1195 (1949).