

Hans Bock\*) und Hartmuth Alt\*\*)

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

## Eigenschaftsunterschiede $R_3Si$ -, $R_3C$ - und $R_3SiCH_2$ -substituierter Phenylacetylene

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt\*)

(Eingegangen am 14. Januar 1970)

Silyl- und Alkyl-phenylacetylene  $C_6H_5-C\equiv C-X$  ( $X = Si(CH_3)_3, CH_3, C(CH_3)_3, CH_2Si(CH_3)_3$ ) wurden synthetisiert und CT-Absorptionen ihrer TCNE-Komplexe, Ionisierungsenergien,  $C\equiv C$ -Valenzschwingungsfrequenzen, Halbstufen-Reduktionspotentiale sowie Elektronenspektren bestimmt. Ein Vergleich der Meßdaten stützt die Annahme eines konjugativen  $Si\leftarrow C_{\pi}$ -Bindungsanteils in Trimethylsilyl-phenylacetylen.

**d-Orbital Effects in Silicon-Substituted  $\pi$ -Electron Systems, XXV<sup>1)</sup>**

**The Different Properties of  $R_3Si$ -,  $R_3C$ - and  $R_3SiCH_2$ -Substituted Phenylacetylenes**

Silyl and alkyl phenylacetylenes  $C_6H_5-C\equiv C-X$  ( $X = Si(CH_3)_3, CH_3, C(CH_3)_3, CH_2Si(CH_3)_3$ ) have been synthesized and CT-absorptions of their TCNE-complexes, ionization energies,  $C\equiv C$  vibrational frequencies, halfwave reduction potentials and electronic spectra were determined. Comparison of the experimental data supports the assumption of  $Si\leftarrow C_{\pi}$ -bonding in trimethylsilyl phenylacetylene.

Im Gegensatz zu anderen linearen<sup>2,3)</sup> und zu cyclischen<sup>3,4)</sup>  $\pi$ -Elektronensystemen ist bei monosubstituierten Acetylen-Derivaten  $H-C\equiv C-X$  die massenspektroskopisch bestimmte Ionisierungsenergie der Trimethylsilyl-Verbindung ( $X = Si(CH_3)_3$ ) geringer als diejenige des tert.-Butyl-Derivates ( $X = C(CH_3)_3$ )<sup>5)</sup>. Dieser Befund wurde aufgrund der geringen Ionisierungsenergie von Tetramethylsilan<sup>6)</sup> ( $IE = 9.98$  eV) unter der Annahme interpretiert, daß in Trimethylsilyl-acetylen die Anregung aus einem  $\sigma$ -Molekülorbital erfolgt<sup>3,5)</sup>. Ionisierungsenergien liefern daher keine Aussagen über einen  $Si\leftarrow C_{\pi}$ -Bindungsanteil im Grundzustand von Trimethylsilyl-acetylen. Substituenteneffekte bei Besetzung antibindender Molekülorbitale lassen sich ebenfalls nicht ohne weiteres ermitteln, da die polarographischen Halbstufen-Reduktionspotentiale außerhalb des Meßbereiches liegen.

Bei Kopplung des Acetylen- mit dem Benzol- $\pi$ -System entfallen diese Beschränkungen: Charge-Transfer-Absorptionen der Tetracyanäthylen-Komplexe von Phenyl-

\*) Neue Anschrift: 6 Frankfurt/Main, Robert Mayer-Str. 7-9.

\*\*) Neue Anschrift: Battelle-Institut, 6 Frankfurt/Main, Wiesbadener Str.

<sup>1)</sup> XXIV. Mitteil.: H. Bock und H. Alt, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1569 (1970).

<sup>2)</sup> H. Bock und H. Seidl, J. organomet. Chem. **13**, 87 (1968); J. Amer. chem. Soc. **90**, 5694 (1968).

<sup>3)</sup> H. Bock, H. Seidl und M. Fochler, Chem. Ber. **101**, 2815 (1968).

<sup>4)</sup> H. Bock und H. Alt, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1569 (1970), sowie Angew. Chem. **79**, 934 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 943 (1967).

<sup>5)</sup> H. Bock und H. Seidl, J. chem. Soc. [London] **B** 1968, 1158.

<sup>6)</sup> G. C. Hess, F. W. Lampe und L. H. Sommer, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5327 (1965).

acetylenen  $C_6H_5-C\equiv C-X$  geben über die Störung des Benzol- $\pi$ -Systems durch die  $C\equiv C-X$ -Gruppe und damit über den elektronischen Effekt des Silyl- oder Alkyl-Substituenten X Auskunft.  $\sigma$ -Zustände müssen im Gegensatz zu Acetylen-Derivaten wegen der größeren Energie der obersten besetzten Phenylacetylen-Orbitale und des  $\pi$ -Charakters der Charge-Transfer-Anregung nicht berücksichtigt werden. Die Absenkung des symmetrischen  $e_{2u}$ -Benzol-Molekülorbitals durch die konjugative Wechselwirkung mit dem Acetylen- $\pi$ -System ermöglicht die Bestimmung von Halbstufen-Reduktionspotentialen. Durch IR- und UV-Daten ergänzt, liefern diese Messungen weitere Auskünfte über konjugative  $Si\leftarrow C_{\pi}$ -Wechselwirkungen.

### A. Charge-Transfer-Spektren der TCNE-Komplexe

Das 8-Zentren- $\pi$ -Elektronensystem von Phenylacetylen entspricht im HMO-Modell dem von Styrol, da die  $\pi$ -Niveaus der  $C\equiv C$ -Bindung mit Knotenebenen senkrecht zur Molekülebene nicht mit dem Benzol- $\pi$ -System in Wechselwirkung treten können. Als wesentlicher Unterschied zwischen Styrol und Phenylacetylen ist jedoch die stärkere Bindungsalternanz des Acetylen-Derivates zu berücksichtigen ( $C\equiv C$ -Bindungslänge  $1.20 \text{ \AA}$ <sup>7)</sup>). Bei einer Ableitung der HMO-Eigenwerte von Phenylacetylen aus den entsprechenden Werten von Styrol muß daher vor allem das Resonanzintegral zwischen den exocyclischen C-Atomen erhöht werden. Nach der *Wheland-Näherung*<sup>8)</sup>  $k_{ij} = S_{ij}/S$  resultiert für einen Abstand von  $1.20 \text{ \AA}$  mit  $\beta_{ij} = k_{ij} \beta_0$  ein Resonanzintegral  $\beta_{C\equiv C} = 1.353 \beta_0$ <sup>9)</sup>. Die mit diesem Wert durch Störungsrechnung 1. Ordnung aus den HMO-Daten für das Styrol- $\pi$ -System berechneten Eigenwerte der inneren  $\pi$ -Molekülorbitale von Phenylacetylen sind in Abbild. 1 angegeben.

Einer Interpretation der CT-Bandenmaxima des TCNE-Komplexes von Phenylacetylen können die relativen Energien der obersten besetzten Molekülorbitale zugrundegelegt werden. Nach Abbild. 1 nimmt die Störung des symmetrischen  $e_{1g}$ -Benzolorbitals von Styrol zu Phenylacetylen ab, in Übereinstimmung mit der durch Bindungslängen- und UV-Daten von Polyinen belegten geringeren „Konjugationsfähigkeit“ der  $C\equiv C$ -Dreifachbindung<sup>10)</sup>. Das ungestörte Molekülorbital  $\Psi_3$  entspricht wegen seiner Knotenebene durch das Substitutionszentrum dem antisymmetrischen  $e_{1g}$ -Benzol-Molekülorbital.

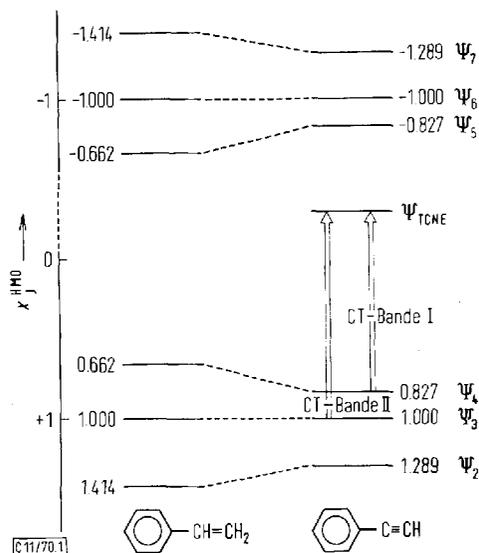
In Abbild. 1 sind die nach dem Einelektronen-Modell der CT-Absorption zu erwartenden CT-Banden I und II der TCNE-Komplexe eingetragen. Die längerwellige CT-Absorption  $\Psi_4 \rightarrow \Psi_{TCNE}$  wird im Elektronenspektrum des Styrol/TCNE-Komplexes bei  $20950/\text{cm}$  beobachtet. Der Phenylacetylen/TCNE-Komplex absorbiert in Übereinstimmung mit dem MO-Schema (Abbild. 1) wegen der Absenkung von  $\Psi_4$  kürzerwellig ( $\nu_m^{CT I} = 23800/\text{cm}$ ). Bei  $26300/\text{cm}$  ist zusätzlich eine Schulter sichtbar, die wegen der Übereinstimmung mit der CT-Bande des Benzol/TCNE-Komplexes ( $\nu_m^{CT} = 26050/\text{cm}$ )<sup>1)</sup> dem CT-Übergang  $\Psi_3 \rightarrow \Psi_{TCNE}$  zugeordnet wird.

<sup>7)</sup> Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Herausgeber L. E. Sutton, The Chemical Society 1965.

<sup>8)</sup> G. W. Wheland, J. Amer. chem. Soc. **64**, 900 (1942).

<sup>9)</sup> R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff und H. Orloff, J. chem. Physics **17**, 1248 (1949).

<sup>10)</sup> Vgl. H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1964, und die darin gegebenen Literaturzitate.



Abbild. 1. HMO-Eigenwerte der inneren Molekülorbitale von Phenylacetylen, abgeleitet durch Störung des Styrol- $\pi$ -Systems (die Acetylen- $\pi$ -Niveaus mit Knotenebenen senkrecht zur Molekülebene sind nicht eingezeichnet)

Die Absorptionsmaxima  $\tilde{\nu}_m^{\text{CT}}$  der TCNE-Komplexe von Silyl- und Alkyl-phenylacetylenen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-X}$  sind in (1) zusammengefaßt. Repräsentative Beispiele für die CT-Spektren zeigt Abbild. 2.

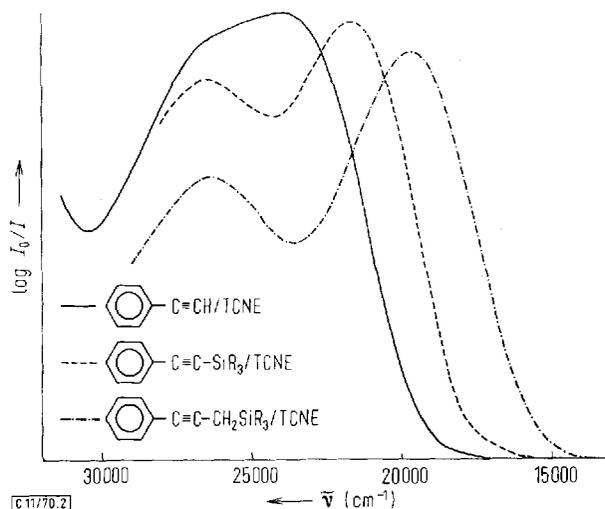
X =	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
$\tilde{\nu}_m^{\text{CT I}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	23800	21650	20950	20500	19500
$\tilde{\nu}_m^{\text{CT II}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	(26300)	26450	26150	26250	26300

(1)

Die CT-Anregungsenergien II sind wegen der Knotenebene von  $\Psi_3$  durch die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungsachse erwartungsgemäß konstant und beweisen zugleich, daß die Voraussetzungen für eine Korrelation der CT-Anregungsenergien mit den Energien der obersten besetzten Donator-Molekülorbitale – insbesondere konstanter Gleichgewichtsabstand Donator/Akzeptor sowie konstante Differenz der Komplex-Bindungsenergien im Grundzustand und im angeregten CT-Zustand (vgl. I. c.<sup>1)</sup>) – bei den Phenylacetylen-Derivaten gut erfüllt sind.

Die CT-Anregungsenergie I wird demgegenüber bis zu 4300/cm erniedrigt. Diese starke Abhängigkeit der längerwelligen CT-Bande findet sich auch bei  $\beta$ -substituierten Styrolen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-X}$ <sup>11)</sup> und ist bei beiden Verbindungsklassen aufgrund des großen HMO-Koeffizienten im obersten besetzten Molekülorbital  $\Psi_4$  am Substitutionszentrum  $\mu_X$  ( $c_{4,\mu X}^{\text{HMO}}$  (Styrol) = 0,595) verständlich. Alkylgruppen erniedrigen die CT-Anregungsenergie I in der Reihenfolge  $\text{CH}_3 < \text{C}(\text{CH}_3)_3 < \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ; diese Reihenfolge zunehmender Elektronendonatorstärke läßt sich z. B. auch aus Ionisierungsenergien<sup>3)</sup> oder CT-Daten<sup>4)</sup> anderer alkylsubstituierter cyclischer

<sup>11)</sup> H. Seidl, I. Benito und H. Bock, unveröffentlichte Ergebnisse.



Abbild. 2. CT-Spektren der TCNE-Komplexe repräsentativer Phenylacetylen-Derivate (die Extinktionen sind, da keine Gleichgewichtskonstanten bestimmt wurden, willkürlich angenommen)

$\pi$ -Elektronensysteme ableiten. Der ungewöhnlich starke positiv-induktive Einfluß eines Trimethylsilyl-Restes folgt aus der CT-Anregungsenergie I des  $R_3SiCH_2$ -Derivates, in welchem das Silicium durch eine Methylengruppe vom  $\pi$ -System getrennt ist, und wird durch zahlreiche kinetische Daten<sup>12)</sup>,  $pK$ -Werte<sup>13)</sup>, Ionisierungsenergien<sup>3)</sup> und CT-Anregungsenergien<sup>4)</sup> anderer  $R_3SiCH_2$ -substituierter Verbindungen bestätigt. Demgegenüber ist die CT-Anregungsenergie I des  $R_3Si$ -Derivates trotz der geringeren Entfernung des Siliciums vom  $\pi$ -System, die eine Verstärkung des induktiven Effekts erwarten läßt<sup>14)</sup>, größer als diejenige des Methyl- oder des tert.-Butyl-Derivates. Somit wird zumindest das mit dem Benzol- $\pi$ -System konjugationsfähige  $\pi$ -Orbital der  $C\equiv C$ -Dreifachbindung durch eine  $Si\leftarrow C_{\pi}$ -Rückbindung in unbesetzte Silicium-Atomorbitale entgegen dem induktiven Effekt abgesenkt. Der kurzwelligen CT-Absorption I entspricht die hohe Ionisierungsenergie von Trimethylsilyl-phenylacetylen. Der massenspektroskopisch bestimmte Wert von 8.16 eV fügt sich der an Benzol-Derivaten abgeleiteten linearen Beziehung<sup>4)</sup>

$$\bar{\nu}_m^{CT} [\text{cm}^{-1}] = -2.149 \cdot 10^4 + 5.264 \cdot 10^3 IE [\text{eV}] \quad (2)$$

zwischen den längstwelligen CT-Bandenmaxima  $\bar{\nu}_m^{CT}$  und den Ionisierungsenergien  $IE$  gut ein. Das tert.-Butyl-Derivat ist erwartungsgemäß leichter ionisierbar ( $IE = 8.05$  eV).

Diese Messungen stützen zugleich die Annahme<sup>3,5)</sup>, daß die unerwartet geringe Ionisierungsenergie von Trimethylsilyl-acetylen  $H-C\equiv C-Si(CH_3)_3$  auf einer  $\sigma$ -Anregung beruht, da bei Phenylacetylenen die Reihenfolge  $Si(CH_3)_3 < C(CH_3)_3$  zunehmender Elektronendonatorstärke gefunden wird.

<sup>12)</sup> R. W. Bott, C. Eaborn, K. C. Pande und T. W. Swaddle, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1217; D. R. M. Walton, J. organomet. Chem. **3**, 438 (1965).

<sup>13)</sup> Vgl. C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworths 1960.

<sup>14)</sup> O. Exner und J. Jonas, Collect. czchoslov. chem. Commun. **27**, 2296 (1962).

## B. C≡C-Valenzschwingungsfrequenzen

Die aus den CT-Spektren abzuleitende konjugative Elektronen-Rückgabe  $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$  sollte sich auch in den C≡C-Valenzschwingungsfrequenzen der Phenylacetylen-Derivate zu erkennen geben: die unterschiedlichen Kraftkonstanten und Schwingungsfrequenzen der C≡C-Bindung von Silyl- und Alkyl-acetylenen und -polyacetylenen<sup>5,15)</sup> sowie die von *Eaborn, Skinner und Walton*<sup>16)</sup> bestimmten relativen Stabilitäten von Acetylen-Anionen lassen sich mit einem solchen  $\pi$ -Elektronenabzug in den Silyl-Derivaten erklären. Die Schwingungsfrequenzen  $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}$  der Phenylacetylene betragen:

X =	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
$\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	2110	2213	2225	2212 2247	2207 2242	(3)

Der Unterschied zwischen Phenylacetylen und den substituierten Derivaten erklärt sich durch den Masseneffekt des starr mitschwingenden Wasserstoffatoms. Bei den schweren Substituenten X sollten Masseneffekte jedoch zu vernachlässigen sein. Die Silyl-Verbindung zeigt erwartungsgemäß<sup>5,15)</sup> einen kleineren  $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Wert als das tert.-Butyl-Derivat; bei monosubstituierten Alkyl- und Silyl-acetylenen<sup>5,15)</sup> beträgt die Differenz sogar 95/cm. Bei den Derivaten mit CH<sub>2</sub>-Gruppen in Nachbarschaft zur C≡C-Bindung wird eine Aufspaltung der Schwingungsabsorption beobachtet, vermutlich infolge Resonanz mit einem Kombinationston. Bei Annahme nahezu gleicher Energien der wechselwirkenden Schwingungszustände resultiert eine gemittelte C≡C-Frequenz der CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Verbindung  $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2225/\text{cm}$ , die wie bei den nicht phenylierten Acetylen-Derivaten<sup>5)</sup> mit dem Wert für die tert.-Butyl-Verbindung übereinstimmt.

## C. Halbstufen-Reduktionspotentiale

Benzol, Acetylen und deren Alkyl-derivate lassen sich wegen ihrer außerhalb des Meßbereichs ( $E_{1/2}^{\text{Red}} < -2.5$  V gegen Hg) liegenden Potentiale polarographisch nicht vermessen. Die Kopplung der beiden  $\pi$ -Systeme führt jedoch zum tieferliegenden unbesetzten Molekülorbital  $\Psi_5$  (Abbild. 1). Entsprechend der Beziehung (4) zwischen den Eigenwertkoeffizienten  $x_{ab}$  der untersten unbesetzten Molekülorbitale  $\Psi_{ab}^p$  und dem Halbstufen-Reduktionspotential  $E_{1/2}^{\text{Red}}$ <sup>17)</sup>

$$E_{1/2}^{\text{Red}} = a + b x_{ab} \quad (4)$$

sind die Halbstufen-Reduktionspotentiale von Silyl- und Alkyl-phenylacetylenen daher meßbar. In 0.1 molaren Lösungen von Tetra-*n*-butylammoniumjodid in Dimethylformamid wurden bei 25° C folgende Potentiale gegenüber der Quecksilber-Referenzelektrode erhalten:

X =	(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> Si	H <sub>3</sub> C	(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> C	(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	
$E_{1/2}^{\text{Red}}$ [V]	-2.02	-2.18	-2.18	-2.21	(5)

Die Meßdaten lassen sich wie die CT-Anregungsenergien mit unterschiedlichen induktiven Effekten  $+I_{\text{R}_3\text{Si}} > +I_{\text{R}_3\text{C}}$  sowie einer zusätzlichen  $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ -Wechsel-

<sup>15)</sup> R. West und C. S. Kraihanzel, Inorg. nucl. Chem. Letters 1, 967 (1962).

<sup>16)</sup> C. Eaborn, B. A. Skinner und D. R. M. Walton, J. organomet. Chem. 6, 438 (1966).

<sup>17)</sup> A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley 1962.

wirkung im Trimethylsilyl-Derivat verstehen. Trimethylsilylmethyl-phenylacetylen weist wegen der in erster Näherung rein induktiven Wirkung des Siliciums das negativste Reduktionspotential auf. Die erhöhte Elektronenaffinität der Silyl-Verbindung weist demgegenüber auf eine Absenkung des Molekülorbitals  $\Psi_5$  durch die konjugative Wechselwirkung mit der  $R_3Si$ -Gruppe hin. Ein Vergleich mit dem Halbstufen-Reduktionspotential des unsubstituierten Kohlenwasserstoffs ( $X = H$ ) ist nicht möglich, da Phenylacetylen im Gegensatz zu seinen Silyl- und Alkyl-Derivaten irreversibel reduziert wird. Bei den entsprechenden Styrol-Derivaten ist jedoch die Silyl-Verbindung leichter reduzierbar als Styrol selbst<sup>11)</sup>; daher ist anzunehmen, daß auch das Radikalanion von Phenylacetylen durch die  $Si \leftarrow C_{\pi}$ -Delokalisierung stabilisiert wird.

#### D. Elektronenspektren

Das Elektronenspektrum von Phenylacetylen entspricht in seinem Aufbau weitgehend dem des Styrols: die langwellige Absorption I ( $\tilde{\nu}_m^I = 38500 - 35700/\text{cm}$ ) kann der langwellig verschobenen  ${}^1L_b$ -Bande des Benzols zugeordnet werden; die intensive, feinstrukturierte Absorption II ( $\tilde{\nu}_m^{II} = 42500/\text{cm}$ ) entspricht in der HMO-Näherung dem Elektronenübergang  $\Psi_4 \rightarrow \Psi_5$  (Abbild. 1)<sup>18)</sup>. Die Absorptionsmaxima von Phenylacetylen sind gegenüber denen von Styrol kurzwellig verschoben, ein Befund, der auf das höhere Resonanzintegral  $\beta_{C=C}$  sowie die geringere  $\pi$ -Elektronen-Delokalisierung im Acetylen-Derivat zurückgeführt wird<sup>18)</sup> (vgl. auch Abbild. 1). Die Elektronenspektren sind in Abbild. 3 wiedergegeben; Tab. 1 enthält die Zahlenwerte der Absorptionsmaxima von Silyl- und Alkyl-phenylacetylenen.

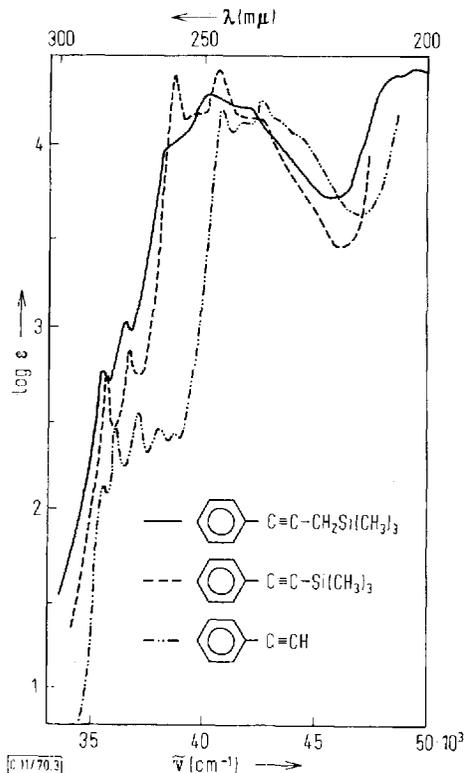
Die „ ${}^1L_b$ “-Banden der Phenylacetylene sind nahezu lagekonstant; die erhöhten Extinktionen der Silyl- und Alkyl-Derivate sind vornehmlich auf die stärkere Überlagerung der Absorption I mit der durch alle Substituenten langwellig verschobenen Absorption II zurückzuführen. Diese muß wegen ihres  $\Psi_4 \rightarrow \Psi_5$ -Anteils die aus den CT-Anregungsenergien (Abschnitt A.) und Halbstufen-Reduktionspotentialen (Abschnitt C.) abgeleiteten elektronischen Effekte von Silyl- und Silylmethyl-Gruppen widerspiegeln: die niedrigste Anregungsenergie II der Alkylderivate zeigt die  $R_3SiCH_2$ -Verbindung (Tab. 1). Der langwelligen CT-Bande I ihres TCNE-Komplexes (1) ist zu entnehmen, daß das Molekülorbital  $\Psi_4$  von Phenylacetylen in diesem Derivat am stärksten angehoben ist. Demgegenüber ist das Halbstufen-Reduktionspotential nur um 0.03 V gegenüber den anderen Alkylderivaten negativ verschoben (5). Die langwellige Absorption II des UV-Spektrums ist deshalb im Einelektronen-Modell einer besonders starken Anhebung von  $\Psi_4$  durch den  $+I_{Si}$ -Effekt zuzuschreiben.

Die nahezu gleich starke langwellige Verschiebung der Absorption II von Phenylacetylen durch den Trimethylsilyl-Substituenten ist dagegen nicht durch den Elektrendonator-Effekt der Silylgruppe erklärbar: die relativ kurzwellige CT-Bande I des TCNE-Komplexes weist auf eine nur geringe Anhebung des Molekülorbitals  $\Psi_4$  von Phenylacetylen durch den  $R_3Si$ -Rest hin. Die langwellige UV-Absorption II ist hier unter der Annahme verständlich, daß der angeregte Zustand relativ zum Grundzustand durch eine verstärkte  $Si \leftarrow C_{\pi}$ -Rückbindung stabilisiert wird. Das positivere

<sup>18)</sup> H. Suzuki, *Electronic Spectra and Geometry of Organic Molecules*, S. 300, Academic Press 1967.

Tab. 1. Absorptionsmaxima  $\tilde{\nu}_m$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] und molare Extinktionen  $\epsilon_m$  [ $l/\text{Mol}\cdot\text{cm}$ ] der Phenylacetylen-Derivate  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$  in n-Hexan

X	Absorption I $\tilde{\nu}_m/\epsilon_m$	Absorption II $\tilde{\nu}_m/\epsilon_m$
H	35600/132 36050/292 37050/345 37900/285 38700/250	40800/16000 41650/13100 42550/17600 (43500/13200 sh) 44450/10050
$\text{CH}_3$	35800/345 36750/480 37750/436	40150/19950 41150/14750 42100/18350
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	35800/400 36700/564 37750/559	39850/22550 40800/16900 41850/21550
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	35650/580 36650/765	38750/24700 39650/15400 40600/25800 42350/14800
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	35600/580 36500/1100	(38450/10700 sh) 40250/19200 41750/16200



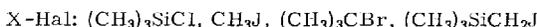
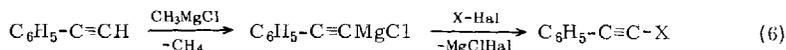
Abbild. 3. Elektronenspektren von Phenylacetylen, Trimethylsilyl- und Trimethylsilylmethylphenylacetylen in n-Hexan

Halbstufen-Reduktionspotential von Trimethylsilyl-phenylacetylen stützt diese Interpretation. Die erhöhte molare Extinktion der Absorption II ist analog zu interpretieren: eine „localized orbital“-Betrachtung<sup>19)</sup> zeigt, daß die Anregung II wie im Falle des Styrols mit einem intramolekularen Charge Transfer vom symmetrischen  $e_{1g}$ -Benzolorbital in das tiefste unbesetzte Molekülorbital der Acetylengruppe verbunden ist. Eine Silylgruppe erniedrigt – wie das Reduktionspotential belegt – die Energie des Akzeptororbitals, wodurch der Anteil der CT-Konfiguration am angeregten Zustand und damit auch die Intensität des Elektronenübergangs II zunimmt. Damit stützen auch die Elektronenspektren die Annahme eines  $\text{Si} \leftarrow \text{C} \pi$ -Bindungsanteils im Trimethylsilyl-phenylacetylen.

Die Untersuchungen wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

### Beschreibung der Versuche

Die Phenylacetylen-Derivate wurden durch Umsetzung der Phenylacetylen-Grignard-Verbindung mit den Halogeniden  $\text{X}-\text{Hal}$  erhalten<sup>20)</sup>:



*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zu einer Lösung von *Methylmagnesiumchlorid* in absol. THF wird unter Stickstoff bei 20° langsam die stöchiometrische Menge *Phenylacetylen* getropft. Nach Abklingen der spontanen Methan-Entwicklung wird 1 Stde. zum Rückfluß erhitzt und anschließend bei 20° das *Halogenid X-Hal* zugetropft. Nach 2 tägigem Kochen unter Rückfluß wird mit verd. Salzsäure vorsichtig hydrolysiert, ausgeäthert und nach Trocknen und Abziehen der Lösungsmittel fraktioniert. Siedepunkte und analytische Daten sind Tab. 2 zu entnehmen.

Tab. 2. Analytische Daten der Phenylacetylen-Derivate  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C}-\text{X}$

X	Sdp./Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
			C	H
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	69°/7	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Si}$ (174.3)	Ber. 75.80 Gef. 76.44	8.09 8.06
$\text{CH}_3$	72°/12	$\text{C}_9\text{H}_8$ (116.2)	Ber. 93.06 Gef. 92.86	6.94 7.18
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	84°/15	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (158.2)	Ber. 91.08 Gef. 91.26	8.92 8.82
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	128°/16	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Si}$ (188.3)	Ber. 76.52 Gef. 76.90	8.56 8.62

Die Elektronenspektren wurden mit einem Cary N 14 Spektrometer in *Fisher* n-Hexan und Methylchlorid aufgenommen, Halbstufen-Reduktionspotentiale mit einem Metrohm Polarecord E 261 R in spektralreinem Dimethylformamid bei 25° C gegen Quecksilber als Referenzelektrode bestimmt. IR-Spektren der kapillaren Filme registrierte ein Perkin-Elmer 21 Spektrograph mit NaCl-Prisma.

<sup>19)</sup> Vgl. S. Nagakura und K. Kimura, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] **86**, 1 (1965).

<sup>20)</sup> R. A. Benkeser und R. A. Hickner, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5298 (1958).