

Strukturen und Moleküleigenschaften sterisch überfüllter Moleküle, 36<sup>[1]</sup>

**(E)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten**  
**[(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>Si]<sub>3</sub>C–HC=CH–C[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> und Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ethin**  
**[(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>Si]<sub>3</sub>Si–C≡C–Si[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>**

Hans Bock\*, Jochen Meuret<sup>[2]</sup> und Holger Schödel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,  
 Niederurseler Hang, D-60439 Frankfurt/M.

Eingegangen am 16. Juni 1993

**Key Words:** Silicon compounds / Sterically overcrowded organosilicon molecules / Photoelectron and ESR spectra of radical cations

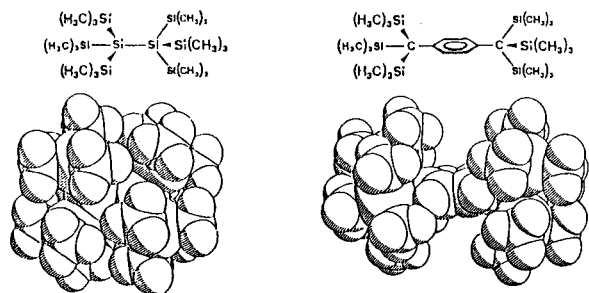
**Structures and Molecular Properties of Sterically Overcrowded Molecules, 36<sup>[1]</sup>. – (E)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-butene [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>Si]<sub>3</sub>C–HC=CH–C[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> and Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ethin [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>Si]<sub>3</sub>Si–C≡C–Si[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>**

The single crystal structure of an ethylene derivative, in which the two substituent half-shells are separated by a C=C spacer of about 403 pm length, shows C...C distances of 404, 415 as well as 421 pm between non-adjacent and of 352 pm between adjacent methyl groups, i.e. close to or within their van der Waals radii sum of 400 pm. The PE-spectroscopically determined vertical first ionization energies of both compounds,

7.78 eV and 7.71 eV, are each the lowest ones reported so far for disubstituted ethylenes and acetylenes. Despite of irreversible cyclovoltammetric oxidation potentials, the radical cation of the six-fold R<sub>3</sub>Si-substituted 2-butene can be generated by SbCl<sub>5</sub>/H<sub>2</sub>CCL<sub>2</sub> and characterized below 230 K by its ESR spectrum.

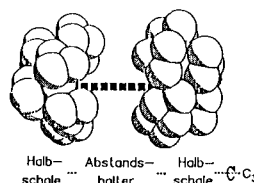
In per(trimethylsilyl)-substituierten Organosilicium-Verbindungen und insbesondere in solchen mit Tris(trimethylsilyl)silyl- oder Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppen sollten nach raumfüllenden Strukturmodellen deren zentrale Molekülgerüste vollständig oder weitgehend durch eine „H<sub>3</sub>C-Haut“ abgeschirmt sein<sup>[3–8]</sup> [siehe (1)].

Strukturvergleiche sterisch überfüllter Organosilicium-Verbindungen mit C<sub>3</sub>-symmetrischen Substituenten erfolgen vorteilhaft nach einem Modell, in welchem zwei Halbschalen durch unterschiedlich lange Abstandshalter getrennt werden<sup>[3–6,13,14]</sup> [siehe (2)]. Wie ersichtlich, werden bei Abständen von weniger als 333 pm unterschiedliche und über 414 pm identische Diederwinkel zwischen den Halbschalen-Substituenten beobachtet (2). Die Verdrikkung D<sub>3d</sub> → D<sub>3</sub> der Molekülgerüste aus der optimalen gestaffelten Konformation mit ω(X<sub>3</sub>Y–YX<sub>3</sub>) = 60° ist somit ein geeignetes Kriterium für räumliche Überfüllung in diesen Organosilicium-Verbindungen, die unter zusätzlicher Verzahnung der Methylgruppen im Molekülinneren zu ihren außergewöhnlich kurzen C...C-Abständen und damit zu teils beträchtlichen van der Waals-Wechselwirkungen führt<sup>[3–6,13–16]</sup>.



(1)

Zugleich lassen die niedrigen effektiven Kernladungen der zahlreichen Si-Zentren ungewöhnliche Moleküleigenschaften erwarten<sup>[3–7,9–12]</sup>. Dies gilt vor allem für die sogenannten „Supersilyl“-Substituenten –Si[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>, die bei den hier ausgewählten Beispielen (1) zu den jeweils niedrigsten ersten vertikalen Ionisierungsenergien ihrer Verbindungsklassen führen, da die erzeugten Radikalkationen durch Delokalisation der positiven Ladung in die tetraedrischen SiSi<sub>3</sub>-Pyramiden beträchtlich stabilisiert werden<sup>[3,5,9,10]</sup>. Ein gleiches gilt für die negativen Ladungen in Radikalanionen wie dem des 1,4-Benzol-Derivates, in dem sich durch ESR/ENDOR-Messungen mehr als die Hälfte der π-Spinpopulation in den (R<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Si-Untereinheiten nachweisen läßt<sup>[3,5]</sup>.

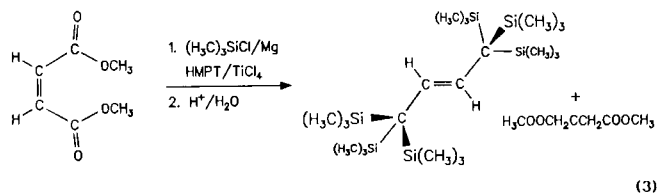


(2)

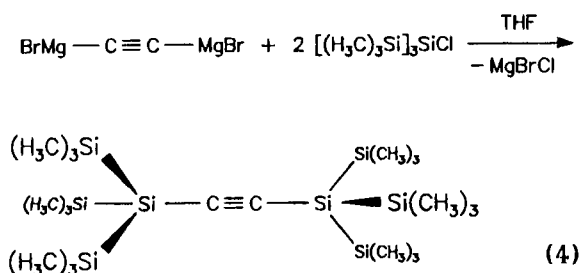
Molekülgerüst	Abstand	ω(X <sub>3</sub> Y–YX <sub>3</sub> )
Si <sub>3</sub> Si — SiSi <sub>3</sub>	240 pm	44 + 76°
C <sub>3</sub> Si — SiC <sub>3</sub>	270 pm	45 + 75°
C <sub>3</sub> Si — O — SiC <sub>3</sub>	333 pm	45 + 75°
Si <sub>3</sub> C — C=C — CSi <sub>3</sub>	414 pm	60°
Si <sub>3</sub> Si — Zn — SiSi <sub>3</sub>	468 pm	60°
Si <sub>3</sub> C —  — CSi <sub>3</sub>	604 pm	60°

Hier soll über Untersuchungen an den Titelverbindungen mit dem Ziel berichtet werden, Struktur und ungewöhnliche Moleküleigenschaften zu korrelieren.

(*E*)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten entsteht als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Maleinsäure-dimethylester mit einem Überschuß Trimethylsilylchlorid und Magnesium-Pulver in Hexamethylphosphorsäuretriamid unter Zugabe einer katalytischen Menge  $\text{TiCl}_4$ <sup>[17]</sup> und anschließender saurer Hydrolyse, welche als Hauptprodukt Bernsteinsäuredimethylester liefert [vgl. Exp. Teil und (3)].



Zur Strukturbestimmung geeignete Einkristalle lassen sich durch Überschichten einer  $\text{CHCl}_3$ -Lösung mit Ethanol züchten; es entstehen farblose Prismen. Das nach Literaturrecherche unbekannte Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ethin läßt sich aus Ethin-dimagnesium-dibromid<sup>[18]</sup> und Tris(trimethylsilyl)silylchlorid in THF darstellen [vgl. Exp. Teil und (4)].



Die He(I)-PE-Spektren und die Cyclovoltammogramme beider Verbindungen sowie das ESR-Signalmuster des 2-Buten-Radikalkations werden vorgestellt und diskutiert.

### Kristallstruktur von (*E*)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten

(*E*)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten kristallisiert in Schichten; die monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $C2/c$  enthält vier Moleküle (Abb. 1, A). Der kürzeste intermolekulare Abstand  $\text{C}\cdots\text{C}$  zweier Methylgruppen-Zentren in benachbarten Schichten beträgt 401 pm und entspricht damit ihrer van der Waals-Radiensumme von 400 pm<sup>[19]</sup>. Die Kristallpackung ist teils fehlgeordnet: Für die Hauptlage mit Anteil 76% wird zwar ein noch zufriedenstellender Wert  $R = 0.054$  erzielt, doch sind die Si-Zentren zu 16% einfach und deren Kohlenstoff-Zentren C1 zu 19% und 15% zweifach fehlgeordnet. Als Ursache läßt sich wie bei 1,4-Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]benzol<sup>[5]</sup> angeben, daß das planare Buten-2-Gerüst  $\text{C1}-\text{C2}-\text{C3}-\text{C4}$  zwischen den  $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_3\text{C}$ -Gruppen in drei jeweils um  $120^\circ$  gegeneinander gedrehten Anordnungen vorliegt.

Das beidseits tris(trimethylsilyl)methyl-substituierte *trans*-Ethen (Abb. 1, B) besitzt eine planare Kette  $\text{C1}-\text{C2}-\text{C3}-\text{C4}$  mit kurzer  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung von nur 131 pm Länge (Tab. 1,  $d_{\text{C}=\text{C}}$  in *trans*-Buten: 135 pm<sup>[20]</sup>). Die räumliche

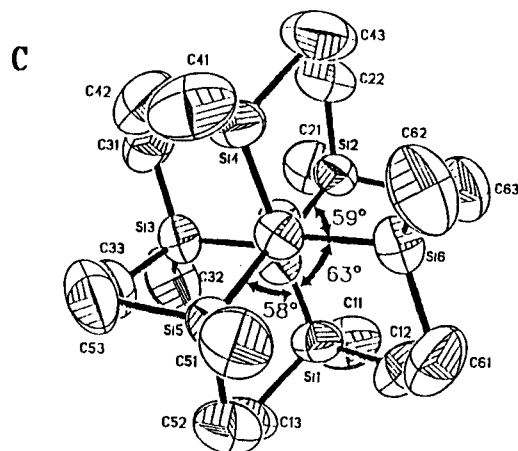
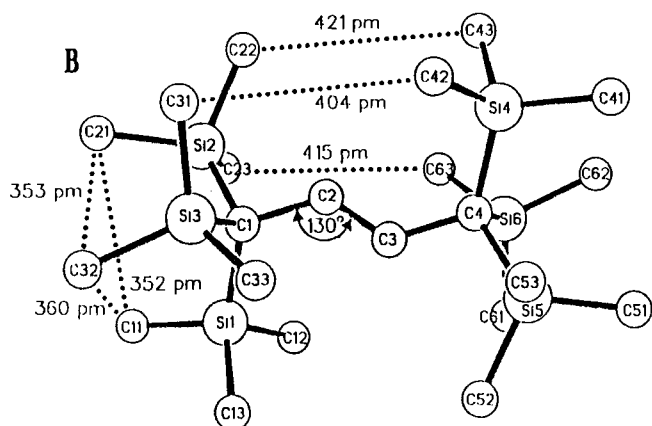
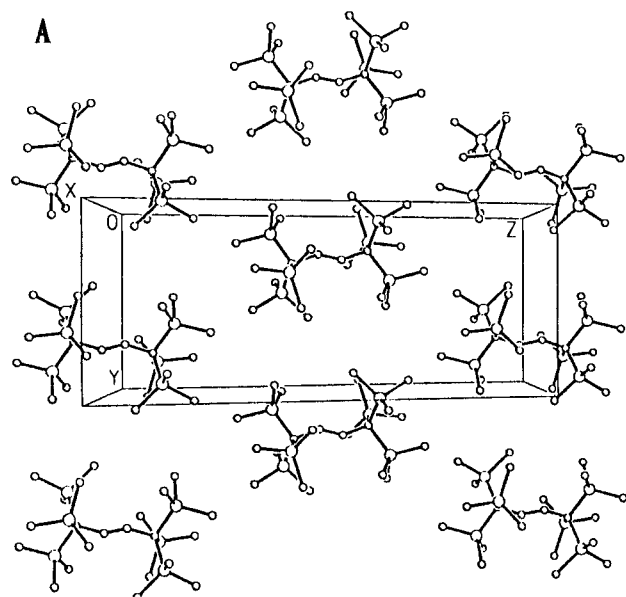


Abb. 1. Einkristallstruktur von (*E*)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten (ohne Fehlorderungen): (A) Elementarzelle (Raumgruppe  $C2/c$ ) in  $x$ -Richtung mit  $Z = 4$  Molekülen. (B) Seitenansicht senkrecht zur 1-Buten-Ebene mit kürzesten nichtbindenden  $\text{C}\cdots\text{C}$ -Abständen. (C) Blick entlang der Ebene  $\text{C1}-\text{C2}-\text{C3}-\text{C4}$  mit Diederwinkeln (thermische Ellipsoide 50%)

Tab. 1. Ausgewählte Strukturparameter von (*E*)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten

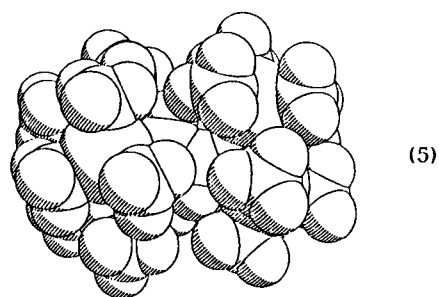
Bindungslängen (pm)			
C(1)–C(2)	153.1 (7)	Si(1)–C(13)	191.5 (5)
C(2)–C(3)	131.3 (10)	Si(2)–C(21)	187.7 (4)
C(1)–Si(1)	190.6 (4)	Si(2)–C(22)	186.8 (6)
C(1)–Si(2)	191.6 (3)	Si(2)–C(23)	190.2 (5)
C(1)–Si(3)	194.6 (3)	Si(3)–C(31)	188.0 (4)
Si(1)–C(11)	190.1 (5)	Si(3)–C(32)	189.3 (5)
Si(1)–C(12)	190.0 (4)	Si(3)–C(33)	187.9 (4)
Bindungswinkel (Grad)			
C(1)–C(2)–C(3)	129.6 (8)	C(1)–Si(3)–C(31)	111.6 (2)
C(2)–C(1)–Si(1)	117.7 (3)	C(1)–Si(3)–C(32)	111.7 (2)
C(2)–C(1)–Si(2)	102.4 (3)	C(1)–Si(3)–C(33)	110.3 (1)
C(2)–C(1)–Si(3)	106.2 (3)	C(11)–Si(1)–C(12)	105.2 (2)
Si(1)–C(1)–Si(2)	110.5 (2)	C(11)–Si(1)–C(13)	108.2 (2)
Si(1)–C(1)–Si(3)	110.0 (2)	C(12)–Si(1)–C(13)	107.2 (2)
Si(2)–C(1)–Si(3)	109.6 (1)	C(21)–Si(2)–C(22)	105.9 (2)
C(1)–Si(1)–C(11)	111.7 (2)	C(21)–Si(2)–C(23)	108.7 (2)
C(1)–Si(1)–C(12)	111.4 (2)	C(22)–Si(2)–C(23)	105.7 (2)
C(1)–Si(1)–C(13)	112.7 (2)	C(31)–Si(3)–C(32)	109.1 (2)
C(1)–Si(2)–C(21)	112.8 (2)	C(31)–Si(3)–C(33)	107.3 (2)
C(1)–Si(2)–C(22)	111.8 (2)	C(32)–Si(3)–C(33)	106.6 (2)
C(1)–Si(2)–C(23)	111.4 (2)		
Torsionswinkel (Grad)			
Si(1)–C(1)–C(2)–C(3)	-25.4 (1.1)	C(22)–Si(2)–C(1)–Si(1)	-160.6 (0.2)
Si(2)–C(1)–C(2)–C(3)	-146.7 (0.9)	C(22)–Si(2)–C(1)–Si(3)	78.0 (0.2)
Si(3)–C(1)–C(2)–C(3)	98.3 (0.9)	C(22)–Si(2)–C(1)–C(2)	-34.4 (0.3)
C(11)–Si(1)–C(1)–Si(2)	-38.2 (0.2)	C(23)–Si(2)–C(1)–Si(1)	-42.5 (0.2)
C(11)–Si(1)–C(1)–Si(3)	82.9 (0.2)	C(23)–Si(2)–C(1)–Si(3)	-163.9 (0.2)
C(11)–Si(1)–C(1)–C(2)	-155.3 (0.3)	C(23)–Si(2)–C(1)–C(2)	83.7 (0.3)
C(12)–Si(1)–C(1)–Si(2)	79.2 (0.2)	C(31)–Si(3)–C(1)–Si(1)	-164.4 (0.2)
C(12)–Si(1)–C(1)–Si(3)	-159.7 (0.2)	C(31)–Si(3)–C(1)–Si(2)	-42.8 (0.2)
C(12)–Si(1)–C(1)–C(2)	-37.9 (0.4)	C(31)–Si(3)–C(1)–C(2)	67.2 (0.3)
C(13)–Si(1)–C(1)–Si(2)	-160.3 (0.2)	C(32)–Si(3)–C(1)–Si(1)	-42.1 (0.2)
C(13)–Si(1)–C(1)–Si(3)	-39.1 (0.2)	C(32)–Si(3)–C(1)–Si(2)	79.6 (0.2)
C(13)–Si(1)–C(1)–C(2)	82.6 (0.4)	C(32)–Si(3)–C(1)–C(2)	-170.5 (0.3)
C(21)–Si(2)–C(1)–Si(1)	80.1 (0.2)	C(33)–Si(3)–C(1)–Si(1)	76.4 (0.2)
C(21)–Si(2)–C(1)–Si(3)	-41.3 (0.3)	C(33)–Si(3)–C(1)–Si(2)	-162.0 (0.2)
C(21)–Si(2)–C(1)–C(2)	-153.7 (0.3)	C(33)–Si(3)–C(1)–C(2)	-52.0 (0.3)

Überfüllung durch die voluminösen, voneinander weggebogenen  $[(H_3C)_3Si]_3C$ -Gruppen zeigt sich vor allem in den aufgeweiteten Winkeln  $C1-C2-C3 = 130^\circ$ , durch welche der Abstand  $C1 \cdots C4$  zwischen den Kettenenden auf 403 pm verlängert wird ( $d_{C1 \cdots C4}$  in *trans*-Buten = 393 pm<sup>[20]</sup>). Ungeöhnliche Winkel finden sich auch an den C-Zentren der Substituentengruppen; am stärksten deformiert sind die Winkel  $Si1-C1-C2 = 118^\circ$  und  $Si2-C1-C2 = 102^\circ$ , welche Auslenkungen aus der Tetraederanordnung von  $+9^\circ$  und  $-7^\circ$  entsprechen. Auch die Winkel zwischen den SiC-Bindungen um die Zentren Si1 bis Si6 weichen mit Beträgen zwischen  $105^\circ$  und  $113^\circ$  teilweise erheblich vom Tetraederwinkel  $109^\circ$  ab (Tab. 1). Die zueinander *trans*-ständigen Bindungen  $Si3-C1$  und  $Si6-C4$  (Abb. 1, B) sind auf 195 pm verlängert [ $d_{SiC}$  in  $Si(CH_3)_4 = 188$  pm<sup>[21]</sup>]; die Längen der restlichen SiC- sowie der CC-Einfachbindungen (Tab. 1, 187 bis 191 pm sowie 153 pm;  $d_{C-C}$  in *trans*-Buten: 151 pm<sup>[20]</sup>) liegen im üblichen Bereich<sup>[8]</sup>.

Die Anordnung der einzelnen Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten an der verknüpfenden  $HC=CH$ -Brücke wird ebenfalls durch sterische Wechselwirkungen beeinflusst:

Keine der drei  $(H_3C)_3Si$ -Gruppen steht in *gauche*-Konformation zur jeweils benachbarten Ethen-CH-Bindung, da hierdurch eine ekliptische Konformation einer weiteren zur *E*-ständigen CH-Bindung erzwungen würde. Dieser energetisch benachteiligten Anordnung wird dadurch ausgewichen, daß in jeder Molekülhälfte – und relativ zueinander *trans*-ständig (Abb. 1, C) – eine der drei Trimethylsilyl-Gruppen mit einem Diederwinkel  $\omega(Si3C1-C2C3) = 98^\circ$  nahezu senkrecht auf der Buten-Ebene steht, während die Torsionswinkel der anderen  $123^\circ$  sowie  $115^\circ$  betragen [Tab. 1,  $\omega(Si1C1-C2C3) = -25^\circ$  sowie  $\omega(Si2C1-C2C3) = -147^\circ$ ] und vom Idealwert  $120^\circ$  somit um etwa  $\pm 4^\circ$  abweichen. Die Konformation der voluminösen Halbschalen-Substituenten zueinander ist angenähert gestaffelt (Abb. 1, C), jedoch weichen die Diederwinkel mit 63, 58 und  $59^\circ$  geringfügig vom Idealwert  $60^\circ$  ab. Ergänzend zu den in (2) aufgelisteten Vergleichsstrukturen, bei denen unterhalb einer Länge des Abstandshalters von 333 pm Diederwinkel von rund  $45^\circ$  sowie  $75^\circ$  und oberhalb 414 pm gleiche von jeweils  $60^\circ$  beobachtet werden, legt die von 1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten mit der Buten-Kettenlänge  $C1 \cdots C4$  von 403 pm und den von  $60^\circ$  nur geringfügig abweichenden Diederwinkeln (Abb. 1, C) diese als genaueren Grenzwert nahe.

Für die van-der-Waals-Wechselwirkungen in der Methyl-Peripherie des Moleküls  $C_4H_2Si_6(CH_3)_{18}$ , in welchem die  $[(H_3C)_3Si]_3C$ -„Halbschalen“-Substituenten durch einen *trans*-Ethen-„Abstandshalter“ von etwa  $\approx 400$  pm voneinander getrennt sind, ergibt die Kristallstrukturbestimmung (Abb. 1, B und Tab. 1): Jede  $[(H_3C)_3Si]_3C$ -Gruppe weist drei „nichtbindende“  $C \cdots C$ -Abstände von 352 pm ( $C11 \cdots C21$ ), 353 ( $C21 \cdots C32$ ) oder 360 pm ( $C11 \cdots C32$ ) auf, welche die van der Waals-Radiensumme zweier Methylgruppen von 400 pm<sup>[19]</sup> um 12% oder um 10% unterschreiten. Die kürzesten  $C \cdots C$ -Abstände zwischen den beiden Halbschalen-Substituenten (Abb. 1, B) betragen 404 ( $C31 \cdots C42$ ), 415 ( $C23 \cdots C63$ ) oder 421 pm ( $C22 \cdots C43$ ). Die hieraus resultierenden van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den CH-Bindungen sind wegen deren Polarisierung durch die niedrige effektive Si-Kernladung<sup>[9]</sup>  $Si^{\delta\oplus}-C^{\delta\ominus}-H^{\delta\oplus}$  attraktiv und tragen daher zu der postulierten<sup>[3,7,13,15,16]</sup> bindenden van-der-Waals-Haut in Organosilicium-Molekülen wie dem hier untersuchten (*E*)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten bei [siehe (5)].



Das ausgehend von den Strukturdaten mit realistischen Wasserstoffradien von 52 pm gezeichnete Kalottenmodell zeigt, daß die voluminösen  $[(H_3C)_3Si]_3C$ -Gruppen die zen-

trale Ethen-Einheit weitgehend abschirmen, und daß die Methylgruppen sowohl innerhalb eines Halbschalen-Substituenten als auch zwischen beiden deutlich erkennbar ineinandergreifen.

Auf eine Strukturbestimmung von Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ethin wird aus folgenden Gründen verzichtet: (*E*)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten zeigt zwar markante, jedoch weniger tiefgreifende Strukturverzerrungen als beispielsweise Hexakis(trimethylsilyl)disilan<sup>[3,4,6]</sup> mit um 5 pm aufgeweiteten oder insbesondere Hexakis(*tert*-butyl)disilan<sup>[13]</sup> mit auf 270 pm (!) gestreckter SiSi-Bindung als Abstandhalter (2). In Acetylen-Derivaten wie  $[(H_3C)_3Si]_3C-C\equiv C-C[Si(CH_3)_3]_3$ <sup>[3,6,7]</sup> erzwingt die gegenüber dem 2-Buten-Derivat (Abb. 1, B) um etwa 10 pm verlängerte Entfernung zwischen den Substituenten-Halbschalen keine

tiefgreifenden Strukturdeformationen mehr. Ein zusätzlicher Austausch  $C \rightarrow Si$  zu  $[(H_3C)_3Si]_3Si-C\equiv C-Si[Si(CH_3)_3]_3$  sollte wie bei den Hexakis(*tert*-butyl)- und -(trimethylsilyl)-disilan-Derivaten infolge der gegenüber SiC- um rund 45 pm längeren SiSi-Bindungen die räumliche Überfüllung soweit absenken, daß neuartige Strukturverzerrungen (2) nicht zu erwarten sind.

### Photoelektronen-Spektren und ihre Zuordnung

In den He(I)-PE-Spektren der relativ großen Titelmoleküle (*E*)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten oder Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ethin werden gemäß den Summenformeln  $C_{22}H_{56}Si_6$  oder  $C_{20}H_{54}Si_8$  nach bewährter Abschätzung<sup>[10]</sup> 56 oder 55 Ionisierungen and damit im Meßbereich zahlreiche überlappende Banden erwartet (Abb. 2).

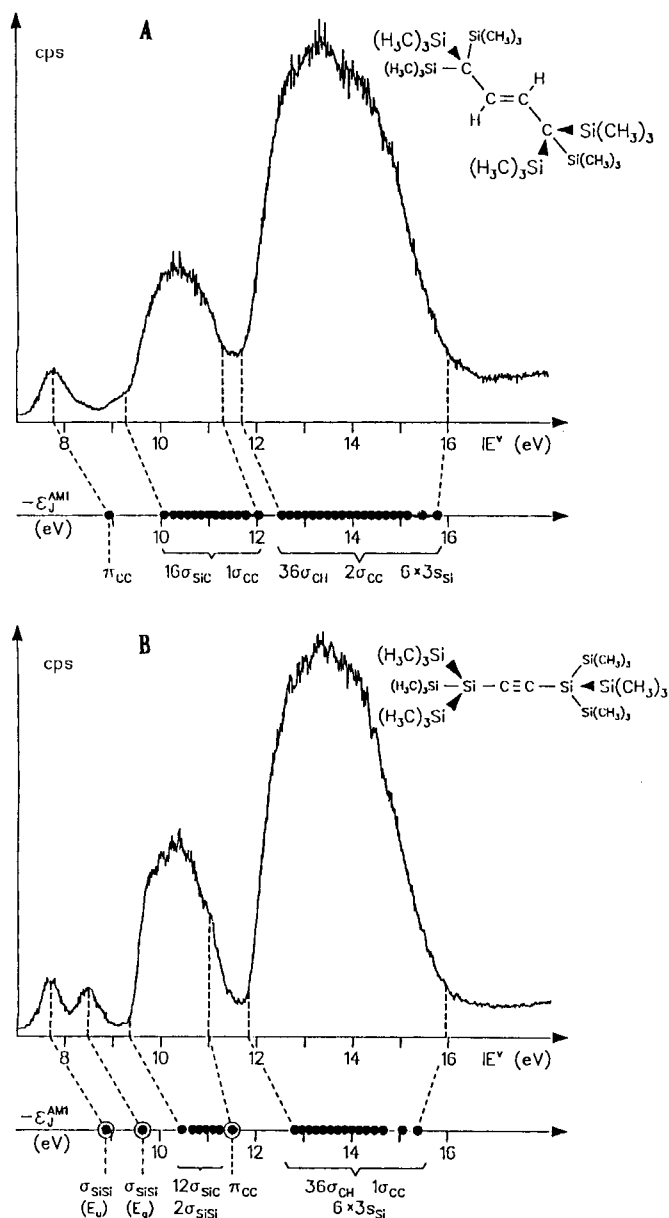
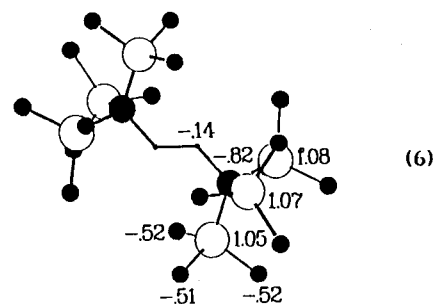


Abb. 2. He(I)-PE-Spektren von (*E*)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten bei 590 K sowie von Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ethin bei 440 K mit Koopmans-Zuordnung durch AM1-Eigenwerte

### (*E*)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten

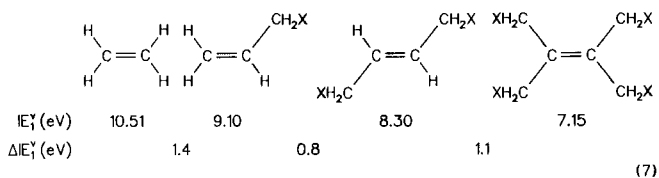
Das bei 590 K aufgenommene He(I)-PE-Spektrum des bei 553 K schmelzenden Feststoffes (Abb. 2, A) zeigt drei Bandengruppen zwischen 7.3–8.3 eV, 9.4–11.3 eV und 11.7–16.0 eV. Ein PE-spektroskopischer Radikalkationenzustands-Vergleich mit Ethen<sup>[22]</sup>, *trans*-Buten<sup>[22]</sup> sowie trimethylsilylmethyl-substituierten Ethen-Derivaten<sup>[10,23]</sup> läßt als energetisch niedrigste die Ethen- $\pi_{CC}$ -Ionisierung erwarten. Der zweite Bandenkomplex sollte 16  $\sigma_{SiC}$ - und einen für das *trans*-Buten-System charakteristischen  $\sigma_{CC}$ -Radikalkationenzustand enthalten. Zwischen 11.7 und 16 eV liegt der Bereich mit  $\sigma_{CH}$ -,  $3s_{Si}$ - und weiteren  $\sigma_{CC}$ -Ionisierungen. Diese qualitative Zuordnung wird von einer AM1-Rechnung ausgehend von den Kristallstruktur-Daten mit  $C_i$ -Symmetrie bestätigt: Eine Koopmans-Korrelation der Ionisierungsenergien mit den AM1-Eigenwerten liefert eine zufriedenstellende Übereinstimmung (Abb. 2, A). Die erste vertikale Ionisierungsenergie bei 7.78 eV erzeugt somit den Radikalkation-Grundzustand mit überwiegendem Ethen- $\pi$ -Charakter  $\pi_{CC}-\sigma_{SiC}(42a_u)$  und geringeren  $\sigma_{SiC}$ -Anteilen. Der zweite Bandenkomplex zwischen 9.4–11.3 eV sollte nach der AM1-Eigenwertsequenz 16  $\sigma_{SiC}$ -Ionisierungen und eine vom  $\sigma_{CC}$ -Typ enthalten und unter dem Bandenhügel zwischen 11.7–16.0 eV werden 2  $\sigma_{CC}$ -, 36  $\sigma_{CH}$ - und 6  $3s_{Si}$ -Ionisierungen erwartet. Die relativen Bandenintensitäten stimmen mit dem berechneten Ionisationsmuster zufriedenstellend überein (Abb. 2, A).

Die AM1-Ladungsverteilung (6) spiegelt die gegenüber Kohlenstoff verringerte effektive Kernladung des Siliciums wider: Die von vier Kohlenstoffen umgebenen Si-Zentren

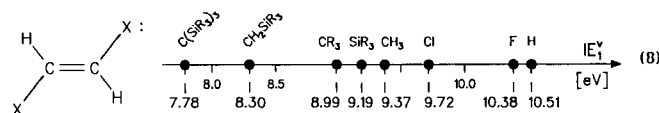


werden positiv und die von drei Trimethylsilyl-Gruppen umgebenen C-Zentren negativ geladen berechnet.

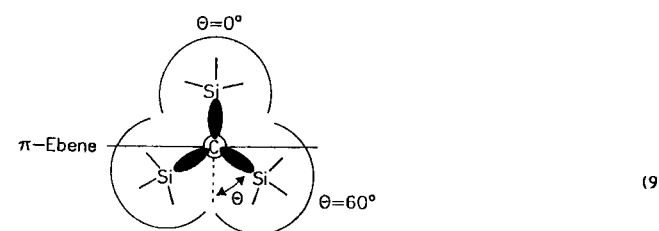
Das Ergebnis ist in Einklang mit den vielfältig nachgewiesenen<sup>[8,9]</sup> Donator-Wirkungen von Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten auf  $\pi$ -Systeme. Diese sind als Störungen 2. Ordnung nicht additiv, ein Sachverhalt, welcher beispielsweise durch die ersten vertikalen Ionisierungsenergien folgender Ethen-Derivate mit  $X = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ <sup>[10,23]</sup> illustriert werden kann [siehe (7)].



Das hier untersuchte Molekül vom Typ  $X_3\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\text{CX}_3$  ist nicht vergleichbar und weist trotz seiner 6  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Gruppen einen zwischen Zweifach- und Vierfach-Substitution liegenden Wert  $\text{IE}_1^V = 7.78 \text{ eV}$  auf. Die Erniedrigung gegenüber Ethen mit  $\Delta\text{IE}_1^V = 10.51 \text{ eV} - 7.78 \text{ eV} = 2.73 \text{ eV}$  ist dennoch beachtlich: Ein Vergleich mit *trans*-1,2-disubstituierten Halogen-<sup>[24,25]</sup>, Alkyl-<sup>[22,26]</sup> und Silyl-<sup>[10,23]</sup> Derivaten belegt, daß (*E*)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten die bislang niedrigste erste vertikale Ionisierungsenergie der Verbindungsklasse aufweist:



Der extreme Donator-Effekt von  $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_3\text{C}$ -Substituenten läßt sich durch das, für Benzol-Derivate bewährte<sup>[9,10,27]</sup> winkelabhängige Hyperkonjugationsmodell ebenfalls erfassen: Für (*E*)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten wird ausgehend von seiner, durch die Kristallstruktur (Abb. 1, C) gestützten Gasphasen-Konformation und mit dem, aus PE-spektroskopischen Ionisierungsenergien abgeschätzten Parameter  $\sigma_{\text{SiC}} = 0.92 \text{ eV}$  (vgl. Exp. Teil) als Störung  $P_{\text{total}}$  berechnet [siehe (9)].



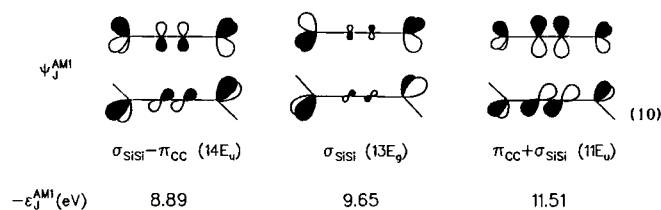
$$P_{\text{total}}^{\text{ber.}} = \sum_{\text{SiC}} \sigma_{\text{SiC}} \langle \cos \theta \rangle = \sum_{\text{SiC}} 0.92 (2 \cos^2 0^\circ + 4 \cos^2 60^\circ) = 2.76 \text{ eV}$$

$$P_{\text{total}}^{\text{exp.}} = \text{IE}_1^V(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2) - \text{IE}_1^V(\text{M}) = 10.51 - 7.78 = 2.73 \text{ eV}$$

Wie ersichtlich wird die experimentell aus der Differenz der ersten vertikalen Ionisierungsenergien ablesbare Störung  $P_{\text{total}}^{\text{exp.}}$  reproduziert und damit der  $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_3\text{C}$ -Donatoreffekt durch eine Delokalisation der Radikalkation-Ladung in das  $\text{Si}_3\text{C}$ -Substituentengerüst beschrieben.

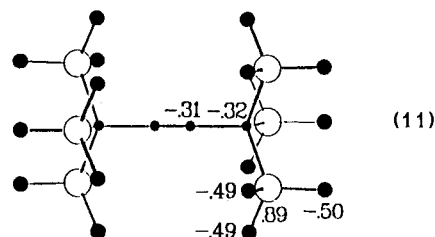
### Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ethin

Das bei 440 K aufgenommene PE-Spektrum (Abb. 2, B) zeigt unterhalb von 9 eV zwei separierte Banden und zwischen 9.4–11.5 eV sowie 11.8–16.0 eV zwei Ionisationshügel aus zahlreichen überlappenden Banden. Ein PE-spektroskopischer Radikalkationzustands-Vergleich mit alkyl-<sup>[22]</sup> sowie silylsubstituierten<sup>[10,22,28–30]</sup> Acetylen-Derivaten läßt im niederenergetischen Bereich eine entartete  $\pi_{\text{CC}}$ -Ionisierung sowie 4  $\sigma_{\text{SiSi}}$ -Ionisierungen erwarten. Die zur Zuordnung durch Koopmans-Korrelation,  $\text{IE}_n^V = -\epsilon_J^{\text{AM1}}$ , für  $D_{3d}$ -Molekülsymmetrie berechnete AM1-Eigenwertsequenz sagt zusätzlich zwischen 9.4–11.5 eV insgesamt 12  $\sigma_{\text{SiC}}$ - sowie 2  $\sigma_{\text{SiSi}}$ -Radikalkationzustände und zwischen 11.8–16.0 eV mindestens 36  $\sigma_{\text{CH}}$ -, 1  $\sigma_{\text{CC}}$ - sowie 6  $3s_{\text{Si}}$ -Ionisierungen voraus. Die erste Bande mit Maximum bei  $\text{IE}_1^V = 7.71 \text{ eV}$  ist hiernach einem entarteten Radikalkation-Grundzustand  $\tilde{X}(^2E_u)$  zuzuweisen, in welchem die  $\sigma_{\text{SiSi}}$ - die  $\pi_{\text{CC}}$ -Anteile überwiegen (Orbitalkoeffizienten-Summe Si: 2.42 oder 2.28 und  $C_\pi$ : 1.00) [siehe (10)].



Die Bande mit Maximum bei 8.48 eV wird dem ebenfalls entarteten  $\sigma_{\text{SiSi}}(13E_g)$ -Molekülorbital mit nur geringen  $\pi_{\text{CC}}$ -Anteilen zugewiesen. Demgegenüber sollte der Radikalkationzustand vom Typ  $\pi_{\text{CC}} + \sigma_{\text{SiSi}}(11E_u)$  entsprechend der Koopmans-Korrelation (Abb. 2, B) erst nach den  $\sigma_{\text{SiSi}}$ - sowie den 12  $\sigma_{\text{SiC}}$ -Ionisierungen erreicht werden und könnte der Bandenschulter bei 11.0 eV zuzuordnen sein. Insgesamt wird das durch PES-Bandenanalyse abgeschätzte Intensitätsverhältnis von etwa 2:2:16:43 (Abb. 2, B) durch das AM1-Eigenwertmuster zufriedenstellend wiedergegeben.

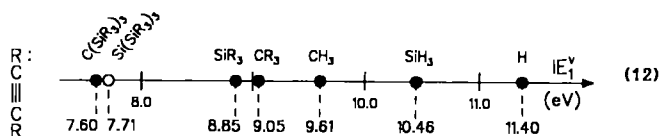
Die AM1-Ladungsverteilung weist für die von drei Trimethylsilyl-Gruppen umgebenen Si-Zentren negative Teil-ladungen aus [siehe (11)].



Im Vergleich zur AM1-Ladungsverteilung in Hexakis(trimethylsilyl)disilan<sup>[41]</sup>  $-\text{Si}^{-.71}(\text{Si}^{+.93}-\text{C}^{-.50})_3$  verringern die zusätzlichen und ebenfalls negativ geladenen C-Zentren der Ethin-Kette die Polarisation in den  $\text{SiSi}_3$ -Untereinheiten.

Ein Radikalkation-Grundzustandsvergleich mit anderen alkyl- und silylsubstituierten Acetylen-Derivaten<sup>[10,22,28–30]</sup> ist wegen des dominanten  $\sigma_{\text{SiSi}}$ -Anteils bei  $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{SiR}_3)_3$  (10) nicht möglich, doch zeigt die zu (8) analoge Skala der  $\pi$ -Störungen, daß auch die Tris(trimethylsi-

lyl)silyl-Gruppe als extremer Donator-Substituent wirkt [siehe (12)].



Die erste vertikale Ionisierungsenergie des Grundkohlenwasserstoffes Acetylen wird um 3.7 eV (!) erniedrigt.

**Redox-Reaktionen in Lösung**

Beide Titelverbindungen lassen wegen ihrer niedrigen ersten vertikalen Ionisierungsenergien erwarten<sup>[9-12]</sup>, daß sie auch in Lösung zu ihren Radikalkationen oxidiert werden können.

**Cyclovoltammetrische Messungen**

Die in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> als Leitsalz registrierten Cyclovoltammogramme (Abb. 3) zeigen unter den Meßbedingungen jeweils irreversibel verlaufende Oxidationen.

Die Oxidationspotentiale beider Organosilicium-Verbindungen steigen mit zunehmender Registriergeschwindigkeit, das des Ethen-Derivates von E<sub>1/2</sub> = 1.35 V bei 50 mV/s bis E<sub>1/2</sub> = 1.42 V bei 500 mV/s und das des Acetylen-Derivates von 1.55 V bei 50 mV/s bis 1.65 V bei 500 mV/s. Für ersteres wird um 1.9 V zusätzlich eine zweite, ebenfalls irreversible Oxidationsstufe aufgefunden, die möglicherweise durch ein Radikalkation-Folgeprodukt bedingt wird<sup>[11]</sup>. Elektroneneinlagerungen lassen sich in DME-Lösungen innerhalb des Meßbereichs bis -3 V nicht beobachten.

**ESR-spektroskopischer Nachweis des Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten-Radikalkations**

Für beide Titelverbindungen werden trotz der negativen, möglicherweise jedoch durch die Elektrodenoberflächen-Kinetik bedingten cyclovoltammetrischen Resultate präparative Umsetzungen mit den Oxidationssystemen AlCl<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SbCl<sub>5</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, NO<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Ag<sup>+</sup>F<sub>3</sub>CCOO<sup>-</sup> oder (BrH<sub>4</sub>C<sub>6</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> sowie Reduktionsversuche mit Kalium teils unter Zusatz von [2.2.2]-Kryptand in THF und DME durchgeführt. Hierbei werden beim Acetylen-Derivat zwar

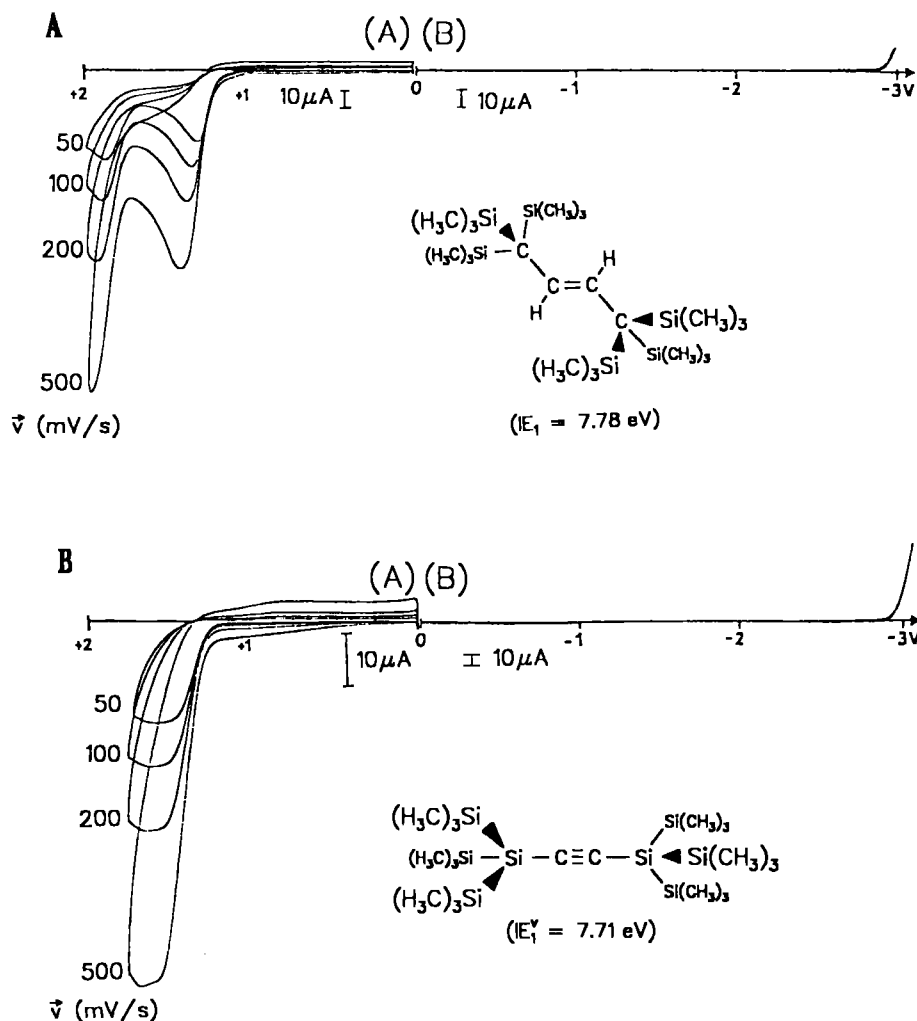


Abb. 3. Cyclovoltammogramme von (E)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten sowie von Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ethin bei 295 K: (A) Oxidation zwischen 0 und +2 V (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/0.1 m R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; GCE vs. SCE;  $\dot{v}$  = 50–500 mV/s) und (B) Reduktion zwischen 0–3 V (DME/0.1 m R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; GCE vs. SCE;  $\dot{v}$  = 100 mV/s)

gelegentlich Blaufärbungen beobachtet, jedoch lassen sich in keinem Fall ESR-Signale eines radikalischen Produktes detektieren (vgl. hierzu<sup>[12,30]</sup>). Dagegen läßt sich mit SbCl<sub>5</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> das bis 230 K persistente Radikalkation [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>Si]<sub>3</sub>C–HC=CH–C[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> erzeugen und ESR-spektroskopisch charakterisieren (Abb. 4).

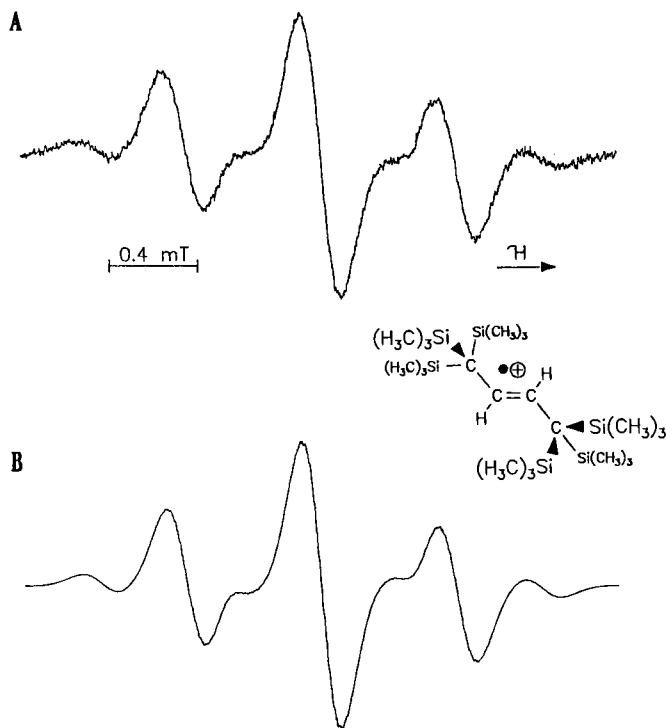


Abb. 4. Radikalkation von (*E*)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten, erzeugt durch Oxidation mit SbCl<sub>5</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 180 K: (A) ESR-Spektrum und (B) Simulation

Die weinrote Radikalkation-Lösung liefert ein komplexes ESR-Spektrum (Abb. 4, A), in welchem von den maximal zu erwartenden  $3 \times 55 \times 7 = 1155$  ESR-Signalen nur das Triplet der beiden Ethenwasserstoffe zu erkennen ist. Die relativ großen Signalbreiten werden vor allem von den nicht mehr aufgelösten Kopplungen der 54 Trimethylsilylwasserstoffe bedingt; die <sup>29</sup>Si-Kopplungen (nat. Häufigkeit <sup>29</sup>Si = 4.67%) führen zu Satelliten innerhalb und am Rande des Spektrums. Eichung mit dem Perylen-Radikalanion ergibt als *g*-Wert 2.00215.

Das Radikalkation läßt sich im ENDOR-Experiment nicht sättigen und daher müssen insbesondere die <sup>1</sup>H- und

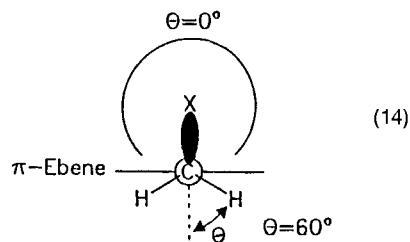
X	$a_H^{CH}$ Ethen (mT)
H* <sup>[31]</sup>	2.33
CH <sub>3</sub> * <sup>[32]</sup>	0.98
OCli <sub>3</sub> * <sup>[33]</sup>	0.871
C[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	0.606
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>[34]</sup>	0.450

\* = Erzeugt durch  $\gamma$ -Bestrahlung in Matrix bei tiefen Temperaturen.

<sup>29</sup>Si-Kopplungen der Trimethylsilyl-Gruppen durch Optimierung der Spektrensimulation ermittelt werden. Diese gelingt für 2 Ethen- und 54 Trimethylsilylwasserstoffe sowie 6 äquivalente <sup>29</sup>Si-Zentren (Abb. 4, B) mit den Kopplungskonstanten  $a_H^{CH} = 0.606$  mT,  $a_H^{CH_3} = 0.022$  mT und  $a_{29Si} = 0.767$  mT. Für erstere zeigt ein Vergleich der Kopplungskonstanten  $a_H$ (Ethen) *trans*-1,2-disubstituierter Ethen-Radikalkationen, wie stark diese mit zunehmender Spindelokalisation in die Substituentengruppen absinkt [siehe (13)].

Wie ersichtlich wird die Wirkung von Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten nur durch die von Dimethylamino-Gruppen übertroffen und die Spinverteilung ändert sich insbesondere gegenüber Ethen und *trans*-2-Buten beträchtlich. Aus der McConnell-Gleichung<sup>[35]</sup>,  $a_X = |Q_X| \rho_X^\pi$ , läßt sich mit dem für Radikalkationen gebräuchlichen Faktor  $|Q_H| = 3.5$  mT<sup>[12]</sup> die Spindichte an den Ethen-C-Zentren zu  $0.606$  mT/3.5 mT = 0.173 abschätzen. Verdopplung dieses Wertes für das Ethen- $\pi$ -System ergibt somit, daß sich im Radikalkation [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>Si]<sub>3</sub>C–HC=CH–C[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> etwa zwei Drittel des Gesamtspins in den Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppen befinden!

Die auch bei 1,4-disubstituierten Benzol-Radikalkationen<sup>[27]</sup> aufgefundene beträchtliche Delokalisation von  $\pi$ -Spindichte in die [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>Si]<sub>3-n</sub>H<sub>n</sub>C-Substituenten, welche wie auch beim hier vorgestellten Ethen-Derivat relativ große Kopplungskonstanten  $a_H^{CH_3}$ (SiR<sub>3</sub>) und  $a_{29Si}$  hervorruft, läßt sich wie die vertikalen Ionisierungen (9) mit einem winkelabhängigen  $\sigma/\pi$ -Hyperkonjugationsmodell erfassen.



Dies gilt vor allem für die Winkelabhängigkeit von <sup>29</sup>Si-Kopplungskonstanten, welche unter der Annahme von  $B_2(\text{Si}) = 0$ <sup>[27]</sup> und für  $\rho^\pi = 0.5$  mit der vereinfachten Heller-McConnell-Gleichung<sup>[36]</sup>,

$$a_{29Si} = B_2(\text{Si}) \cdot 0.5 \langle \cos^2 \Theta_{Si} \rangle$$

diskutiert werden kann. Für eine frei rotierende Silyl-Gruppe gilt  $\langle \cos^2 \Theta_{Si} \rangle = 0.5$ <sup>[37]</sup> und mit  $a_{29Si} = 0.767$  mT resultiert daher ein Parameterwert  $B_2(\text{Si}) = 0.767/0.25 = 3.07$  mT, welcher mit dem für [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>Si]<sub>3-n</sub>H<sub>n</sub>C-substituierte Benzole ermittelten Wert  $B_2(\text{Si}) = 3.25$  mT<sup>[27]</sup> zufriedenstellend übereinstimmt. Für das Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten-Radikalkation folgt aus den zugrundegelegten Annahmen zugleich, daß seine [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>Si]<sub>3</sub>C-Gruppen unter den Meßbedingungen bei 230 K noch um die CC-Achse rotieren können!

Die Untersuchungen sind von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der A.-Messer-Stiftung gefördert worden.

## Experimenteller Teil

**Darstellung von (E)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten:** In einem Dreihals-Schlenkcolben werden unter Argon 15 g (0.62 mol) Magnesium-Pulver und 152 ml (130.1 g, 1.20 mol) Trimethylsilylchlorid in 300 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid mit 10 Tropfen Titan-tetrachlorid versetzt und auf 340 K erhitzt. 25 ml (28.8 g, 0.20 mol) Maleinsäure-dimethylester werden bei dieser Temperatur innerhalb 2 h zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung 16 h bei 355 K gerührt, wobei sie sich tiefschwarz färbt, langsam in 500 ml 1 N Salzsäure mit 500 g Eis gegossen, mit 300 ml Diethylether versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit je 200 ml Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden bei  $10^{-1}$  mbar aus der hinterbleibenden Bernsteinäure-dimethylester-Lösung i. Vak. entfernt. Zugabe von Methanol fällt weiße Kristalle, die nach dem Abfiltrieren aus Aceton umkristallisiert werden.  $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_3\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\text{C}[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3]$ ; 1.47 g (1.5% Ausb.) farblose Kristalle; Schmelzpunkt 522 K (Literaturangabe 523 K<sup>[17]</sup>). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.18$  (s, 54H), 5.43 (s, 2H) (Literaturangabe:  $\delta = 0.0$  und 5.25<sup>[17]</sup>); Massenspektrum:  $m/z = 489$  [ $\text{M}^\oplus$ ], 474 [ $\text{M}^\oplus - \text{CH}_3$ ], 459 [ $\text{M}^\oplus - 2 \text{CH}_3$ ], 416 [ $\text{M}^\oplus - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 73 [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^\oplus$ ].

**Einkristallzüchtung:** 1 g (E)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten wird in 5 ml Chloroform gelöst und vorsichtig mit 5 ml Ethanol überschichtet. Nach 2 d sind an der Phasengrenze der Lösungsmittel farblose Prismen gewachsen.

**Darstellung von Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ethin:** In einem Dreihals-Schlenkcolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr werden 5.9 ml (17.7 mmol) einer 3 M Lösung Ethylmagnesiumbromid in Diethylether unter Argon vorgelegt und mit 20 ml absolutem Diethylether verdünnt. Acetylen wird über ein Trockenrohr mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  und nachfolgend eines mit KOH 1 h lang eingeleitet, wobei sich ein braunes Öl (Diethylether-Ethin-dimagnesium-dibromid<sup>[18]</sup>) am Kolbenboden abscheidet. Anschließendes langsames Zutropfen einer Lösung von 5.0 g (17.7 mmol) Tris(trimethylsilyl)chlorosilan in 10 ml absolutem Diethylether und 20 h Rückflußkochen löst das braune Öl auf und die Reaktionsmischung färbt sich gelb. Der Diethylether wird im Vakuum entfernt, durch 30 ml absolutes THF ersetzt und nochmals 20 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird mit 20 ml gesättigter wäßriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert, 30 ml Diethylether zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird zweimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Entfernen der flüchtigen Anteile bei  $10^{-1}$  mbar ergibt ein farbloses Öl, aus dem nach Zugabe von etwa 20 ml Aceton und Abkühlen auf 273 K weiße Nadeln auskristallisieren, die aus Aceton umkristallisiert werden.  $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3]$ ; 0.28 g (6% Ausbeute) farblose, luftstabile Nadeln; Schmelzpunkt 471 K. — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.12$  (s, 54H), Massenspektrum:  $m/z = 519$  [ $\text{M}^\oplus$ ], 504 [ $\text{M}^\oplus - \text{CH}_3$ ], 489 [ $\text{M}^\oplus - 2 \text{CH}_3$ ], 446 [ $\text{M}^\oplus - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 73 [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^\oplus$ ].

**Kristallstrukturdaten:**  $\text{C}_{22}\text{H}_{56}\text{Si}_6$  (489.2  $\text{gmol}^{-1}$ ), monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $Z = 4$ ,  $a = 1633.8(1)$  pm,  $b = 909.5(1)$  pm,  $c = 2303.0(2)$  pm,  $\beta = 108.61(1)^\circ$ ,  $V = 3243.32 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.002$  g/cm<sup>3</sup>, Siemens-AED-2-Diffraktometer, Kristallgröße  $0.27 \times 0.34 \times 0.53$  mm, Meßtemperatur 295 K,  $2\theta$ -Bereich  $3 - 53^\circ$ , 4697 gemessene Reflexe, davon 1790 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ . Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), C- und Si-Lagen anisotrop verfeinert, H-Lagen geometrisch ideal positioniert ( $d_{\text{CH}} = 96$  pm) und mit isotropen Temperaturfaktoren nach dem Reitermodell verfeinert;  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.060$ ;  $w = 1/\sigma^2(F) +$

$0.0007 F^2$ ,  $NP = 152$ , Restelektronendichte: max. 0.20/min.  $-0.20$  e/Å. Das Molekül besitzt ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum. Die Positionen der Si-Zentren sind zu 16% fehlgeordnet. Fehllagen für die Methyl-Kohlenstoffe konnten nicht ermittelt werden und führen daher zu erhöhten Temperaturfaktoren der C-Lagen. C1 ist mit 19% und 15% zweifach fehlgeordnet.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-380003, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**He(I)-PE-Spektren** werden mit einem Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200 mit einem beheizbaren Einlaßsystem registriert, das über ein modifiziertes Interface an einem Rechner Atari Mega ST 2 angeschlossen ist. Die Eichung erfolgt mit der Argon-Ionisierung  $\tilde{X}(^2\text{P}_{3/2})$  bei 15.76 eV.

Die Parameter  $\sigma_{\text{SiC}}$  und  $\sigma_{\text{CH}}$  in winkelabhängigen Hyperkonjugationsmodellen für Organosilyl-substituierte Ethen-Derivate (9) lassen sich aus PE-spektroskopischen Ionisierungsenergien wie folgt abschätzen: Für eine idealisierte Gasphasen-Konformation von 1,2-disubstituierten Ethenen resultieren für *trans*-Buten ( $X = \text{H}$ ) als Gesamtstörungen  $P_{\text{total}}^{\text{per}} = \Sigma \sigma_{\text{CH}} (2 \langle \cos^2 0^\circ \rangle + 4 \langle \cos^2 60^\circ \rangle) = 3 \sigma_{\text{CH}}$  sowie durch Einsetzen von  $\text{IE}_1^{\text{v}} = 9.37$  eV für *trans*-Ethen oder von  $\text{IE}_1^{\text{v}} = 9.36$  eV für *cis*-Buten<sup>[22]</sup>  $P_{\text{total}}^{\text{exp}} = 10.51$  eV  $- 9.37$  eV = 1.14 eV und damit für den Parameter  $\sigma_{\text{CH}} = 0.38$  eV. Mit diesem wird aus der Gesamtstörung in 1,2-Bis(trimethylsilylmethyl)ethen [ $X = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ] nach  $P_{\text{total}}^{\text{exp}} = 10.51$  eV  $- 8.30$  eV = 2.21 eV  $= (2 \langle \cos^2 0^\circ \rangle + 0.38 \cdot 4 \langle \cos^2 60^\circ \rangle) = P_{\text{total}}^{\text{per}}$  der Parameter  $\sigma_{\text{SiC}} = 0.92$  eV erhalten. Beide Parameter sind größer als die für  $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_3 - n\text{H}_n\text{C}$ -substituierte Benzole abgeschätzten,  $\sigma_{\text{CH}} = 0.27$  eV und  $\sigma_{\text{SiC}} = 0.68$  eV<sup>[27]</sup>, da die Energiedifferenz zwischen den  $\sigma_{\text{SiC}}$ -Zuständen ( $\text{IE}_n^{\text{v}} \approx 10.6$  eV)<sup>[38]</sup> und der Basis-Ionisierungsenergie  $\pi_{\text{CC}}$ (Ethen) = 10.51 eV<sup>[39]</sup> geringer ist als die zu  $\pi_{\text{e,as}}$ (Benzol) = 9.24 eV<sup>[22]</sup> und daher nach einem Störungsmodell zweiter Ordnung<sup>[9,10]</sup> eine größere Wechselwirkung resultiert.

**Cyclovoltammogramme** werden mit einem Geräte-Ensemble von Princeton-Applied-Research (Potentiostat M 173, Funktionsgenerator M 175, XY-Schreiber RE 0074) aufgenommen; Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff (GCE), Gegenelektrode: Platin, Referenzelektrode: gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE).

**Erzeugung des Radikalkations von (E)-1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-buten** erfolgt in einer zweiteiligen Glasapparatur mit Kölbchen und Kapillare, die an eine Hochvakuum-Anlage angeschlossen ist. Die Substanz wird im trockenen  $\text{N}_2$ -Gegenstrom in das Kölbchen eingebracht, unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff  $\text{SbCl}_5$  zugegeben,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $10^{-4}$  mbar einkondensiert und abgeschmolzen. Nach Erwärmen der Probe im Kryostaten auf 180 K entsteht eine weinrote Lösung des Radikalkations, von der ein Teil in die ebenfalls gekühlte Kapillare umgegossen und in die Cavity des ESR/ENDOR-Spektrometers eingebracht wird.

**ESR/ENDOR-Spektren** werden mit einem Spektrometer Bruker ER 220 D aufgenommen.

**AM1-Berechnungen**<sup>[40]</sup> werden mit dem Programm AMPAC/SCAMP von Dewar, welches optimierte Silicium-Parameter enthält<sup>[41]</sup>, mit dem IBM-RISC-6000-320-Rechner des Arbeitskreises durchgeführt.

<sup>[1]</sup> 35. Mitteilung: H. Bock, T. Hauck, C. Näther, Z. Havlas, zur Veröffentlichung eingereicht. — 32. Mitteilung: H. Bock, *LEOPOLDINA* 1993, 38, 221.

<sup>[2]</sup> J. Meuret, Teil der Dissertation, Universität Frankfurt, 1993.



- [<sup>3</sup>] H. Bock, J. Meuret, C. Näther, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 414.
- [<sup>4</sup>] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 19.
- [<sup>5</sup>] H. Bock, J. Meuret, R. Baur, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 113.
- [<sup>6</sup>] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, im Druck.
- [<sup>7</sup>] H. Bock, J. Meuret, C. Näther, K. Ruppert, *Progress in Organosilicon Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1993**, im Druck.
- [<sup>8</sup>] Überblick: W. S. Sheldrick „Structural Chemistry of Organic Silicon Compounds“ in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley & Sons, Chichester **1989**, p. 227–304 und zit. Lit.
- [<sup>9</sup>] Überblick: H. Bock „Molekülzustände Silicium enthaltender Verbindungen“, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1627 und zit. Lit.
- [<sup>10</sup>] vgl. H. Bock, B. Solouki „Photoelectron Spectra of Silicon Compounds“ in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley & Sons, Chichester **1989**, p. 555–653 und zit. Lit.
- [<sup>11</sup>] H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 295.
- [<sup>12</sup>] H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 9.
- [<sup>13</sup>] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 79.
- [<sup>14</sup>] N. Wiberg, E. Kühnel, K. Schurz, H. Borrmann, A. Simon, *Z. Naturforsch. Teil B*, **1988**, *43*, 1075.
- [<sup>15</sup>] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 302.
- [<sup>16</sup>] M. Weidenbruch, B. Flintjer, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1129.
- [<sup>17</sup>] J. P. Picard, J. Dunoques, R. Calas, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77*, 167.
- [<sup>18</sup>] R. Werner, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 168.
- [<sup>19</sup>] Vgl. H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550 und zit. Lit.
- [<sup>20</sup>] A. Almennigen, M. Onfinsen, H. Haaland, *Acta Chim. Scand.* **1970**, *24*, 43.
- [<sup>21</sup>] B. Beagley, J. J. Monaghan, T. G. Hewitt, *J. Mol. Struct.* **1971**, *8*, 401 sowie L. S. Bartell, F. B. Chippard, T. L. Boates, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2436.
- [<sup>22</sup>] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata: *Handbook of the He(I)-Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Halstead Press, New York, **1981**.
- [<sup>23</sup>] H. Bock, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4429.
- [<sup>24</sup>] C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler, H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1451.
- [<sup>25</sup>] H. Bock, K. Wittel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 602.
- [<sup>26</sup>] H. Bock, H. Seidl, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 1106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 1085.
- [<sup>27</sup>] H. Bock, W. Kaim, H. E. Rohwer, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3573.
- [<sup>28</sup>] W. Enßlin, H. Bock, G. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2757.
- [<sup>29</sup>] E. Heibronner, T. B. Jones, J. P. Maier, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2040.
- [<sup>30</sup>] W. Kaim, H. Bock, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 281.
- [<sup>31</sup>] M. Shiotani, Y. Nagata, J. Sohma, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4640.
- [<sup>32</sup>] T. Shida, Y. Egawa, H. Kubodera, T. Kato, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 5963.
- [<sup>33</sup>] J. Kalcher, G. Olbrich, *Theochem.* **1983**, *13*, 341.
- [<sup>34</sup>] B. C. Gilbert, R. H. Schlossel, W. M. Gulick, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2974.
- [<sup>35</sup>] vgl. z.B. H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**.
- [<sup>36</sup>] F. Gerson, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1967**.
- [<sup>37</sup>] H. Bock, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3552.
- [<sup>38</sup>] H. Bock, W. Enßlin, F. Feher, R. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 668.
- [<sup>39</sup>] M. Beez, G. Bieri, H. Bock, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1028.
- [<sup>40</sup>] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [<sup>41</sup>] M. J. S. Dewar, J. Caoxian, *Organometallics* **1987**, *6*, 1486. [182/93]