

d-ORBITALEFFEKTE IN SILIZIUM-SUBSTITUIERTEN π -ELEKTRONEN-SYSTEMEN VI*. SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ALKYL- UND SILYLÄTHYLENEN

HANS BOCK UND HANS SEIDL

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Dezember 1967)

SUMMARY

13 alkyl- and silylethylenes have been synthesized to determine their vertical ionization energies, characteristic IR frequencies, ^1H NMR signals, $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transitions, halfwave reduction potentials and ESR spin densities of their radical anions. The results confirm d/π interactions in the ground state and d/π^* interactions in the excited state of the silylethylene- π -electron systems. The inductive polarization $+I(\text{SiR}_3) > +I(\text{CR}_3)$ could be evaluated from the substituent effect of the R_3SiCH_2 group.

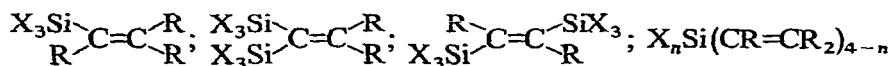
ZUSAMMENFASSUNG

13 Alkyl- und Silyläthylene wurden gezielt synthetisiert, um ihre vertikalen Ionisierungsenergien, charakteristischen IR-Frequenzen, ^1H -NMR-Signale, $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergänge, Halbstufen-Reduktionspotentiale und ESR-Spindichten ihrer Radikalanionen zu bestimmen. Die Meßergebnisse belegen d/π -Wechselwirkungen im Grundzustand und d/π^* -Wechselwirkungen im angeregten Zustand der Silyläthylen- π -Elektronensysteme. Die induktive Polarisation $+I(\text{SiR}_3) > +I(\text{CR}_3)$ ließ sich aus dem Substituenteneffekt der R_3SiCH_2 -Gruppe abschätzen.

I. AUSGANGSPUNKT

Äthylen—als einfachstes isokonjugiertes π -Elektronensystem günstiges Modell für spektroskopische und theoretische Untersuchungen—sollte zum Studium der unterschiedlichen Substituenteneffekte von R_3C - und R_3Si -Gruppen besonders geeignet sein.

Seit der ersten Darstellung von Vinyltrimethylsilan durch Whitemore² im Jahre 1948 sind mehr als 300 Silyläthylene der folgenden Typen beschrieben worden:

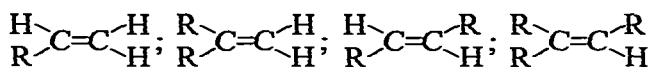


(X, R = H, Alkyl, CH_2SiX_3 , Aryl, NR_2 , OR, Hal)

* V. Mitteilung siehe Ref. 1.

Das umfangreiche präparative Material³ wurde jedoch bislang nur in wenigen Fällen spektroskopisch ausgewertet: So zeigen IR-Untersuchungen^{4,5}, daß gegenüber entsprechenden Alkyl-Derivaten die C=C-Valenzschwingungsfrequenz langwellig⁴, die Frequenz der =CH₂- ("wagging")-Deformationsschwingung kurzwellig⁵ verschoben wird. Die ¹H-Kernresonanzsignale der Äthylenprotonen finden sich in Silyläthylenen bei tieferem Feld⁶. Die Anregungsenergien der im Vakuum-UV-Bereich gelegenen Elektronenübergänge des Äthylen- π -Elektronensystems sinken beim Austausch von Alkyl- gegen Silyl-Substituenten⁷. Zur Interpretation der spektroskopischen Befunde werden vielfach—ohne nähere Spezifizierung—sogenannte " p_{π}/d_{π} "-Wechselwirkungen angenommen. Beträge der hierdurch bedingten Energiedifferenzen sind jedoch unbekannt⁸.

Zur modellmäßigen Klassifizierung der von R₃Si-Gruppen auf das Äthylen- π -Elektronensystem ausgeübten Substituenteneffekte (+I(SiR₃), d/π - und d/π^* -Wechselwirkungen) wurden folgende Typen von Alkyl- und Silyläthylenen gezielt synthetisiert

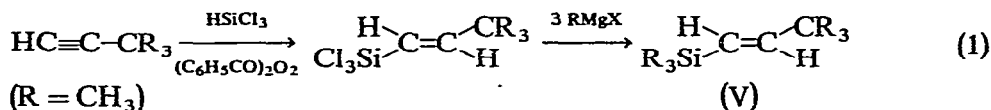


und ihre vertikalen Ionisierungsenergien massenspektroskopisch bestimmt⁹. Zur weiteren Charakterisierung des Grundzustandes dienen IR- und ¹H-NMR-Spektren. Elektronenspektren, polarographische Reduktionspotentiale und ESR-Spindichten der Radikalanionen erlauben Rückschlüsse auf die relative Lage des untersten unbesetzten Molekülorbitals.

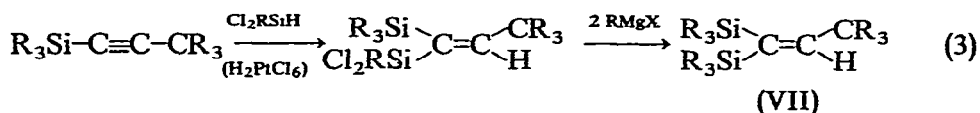
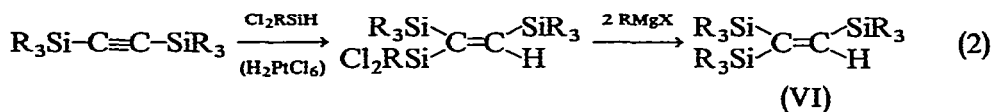
II. DARSTELLUNG DER ALKYL- UND SILYLÄTHYLENE

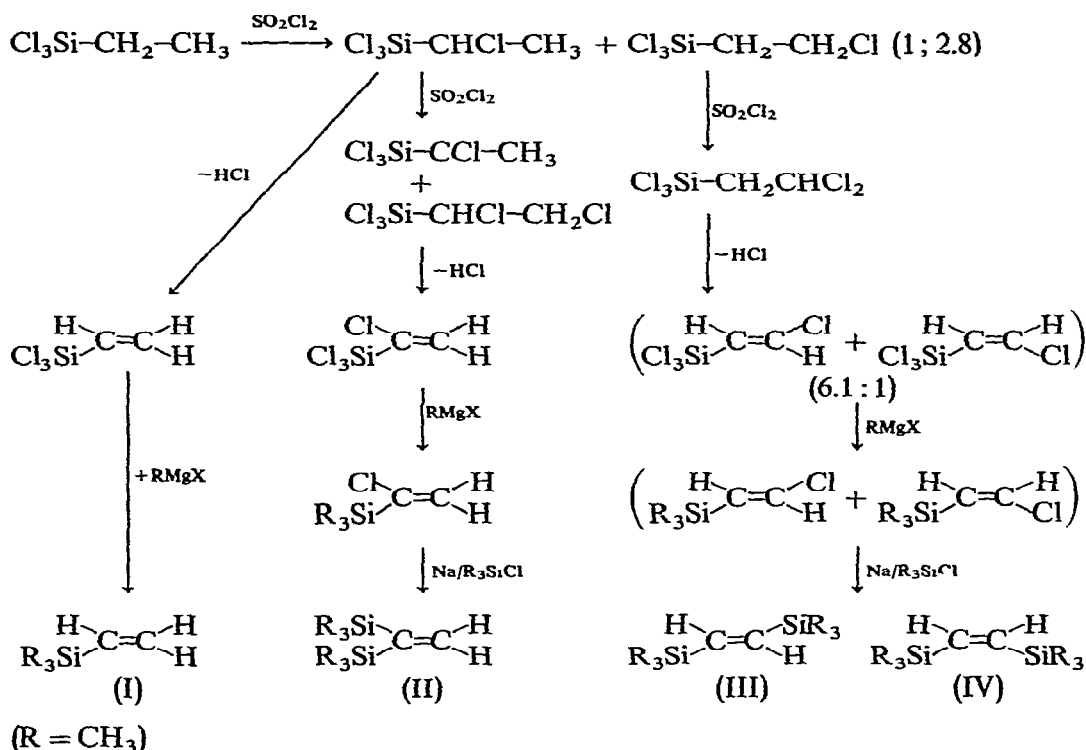
Die Synthesewege für die benötigten substituierten Äthylene folgen—soweit bekannt—Literaturvorschriften³ (vgl. experimenteller Teil) und sind für die 1-, 1.1- sowie *cis/trans*-1,2-Silyläthylene im Formelschema 1 zusammengefaßt.

Unterdessen¹⁰ ist es gaschromatographisch möglich, die *cis/trans*-Isomeren (III) und (IV) zu trennen. *Trans*-1-(Trimethylsilyl)-2-tert-butyläthylen (V) erhält man neben 14% *cis*-Produkt in 65% Ausbeute nach¹¹:

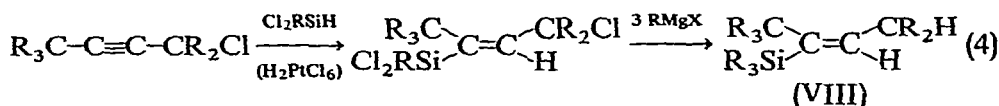


Das gleiche Reaktionsprinzip liefert mit anderen Acetylen-Derivaten die bislang unbekannt⁹ trisubstituierten Äthylene:

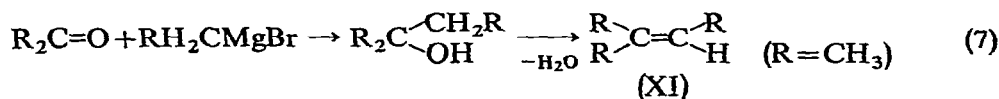
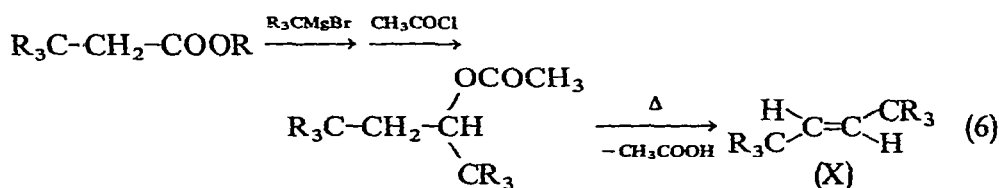
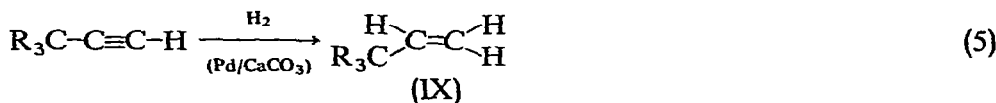




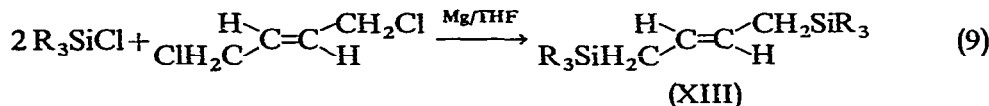
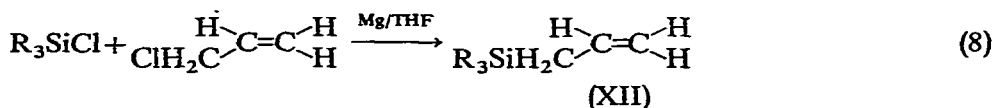
FORMELSCHEMA 1.



Bei der Darstellung von (VIII) entsteht—offenbar aus sterischen Gründen¹²—nicht das gewünschte 1-(Trimethylsilyl)-1,2-di-tert-butyläthylen, sondern über eine Umgrignardierung das 2-Isopropyl-Derivat. Die zum Vergleich mit den Silyläthylenen (I), (III) und (VI) benötigten Alkyl- "Standard"-Verbindungen¹³⁻¹⁵ (IX), (X) und (XI) sind wie folgt zugänglich:



Die Synthese R_3SiCH_2 -substituierter Äthylene¹⁶ läßt sich mit der vielfach bewährten¹⁷ "in situ-Grignardierung"¹⁸ wesentlich vereinfachen:



Die Ergebnisse der an den Alkyl- und Silyläthylenen (I)–(XIII) durchgeführten Messungen werden im folgenden—nach Meßmethoden geordnet—diskutiert.

III. VERTIKALE IONISIERUNGSENERGIEN

Die massenspektroskopisch mit einer FOX-Ionenquelle¹⁹ bestimmten Potentiale entsprechen—im Gegensatz zu den elektronenspektroskopisch ermittelten "adiabatischen" Ionisierungsenergien—"vertikaler" Anregung²⁰ im Franck-Condon-Schema. Für substituierte Äthylene zeigt jedoch ein umfangreiches Vergleichsmaterial²¹, daß die nach den beiden Methoden bestimmten Werte befriedigend übereinstimmen, d.h. die vertikale Anregung hier in guter Näherung einem $O \leftarrow O$ -Übergang zuzuordnen ist.

Im allgemeinen lassen sich nach dem Theorem von Koopman²² die Ionisierungsenergien mit den obersten besetzten Energieniveaus korrelieren²³. Das Diagramm (Fig. 1), auf dessen Ordinate sinkende Ionisierungsenergien abgetragen sind, gibt daher unter der Annahme gleichartiger Stabilisierung der gebildeten Radikalkationen zugleich die relativen Lagen des Äthylen- π -Molekülorbitals wieder. Die Substituenteneffekte auf die vertikalen Ionisierungsenergien von Alkyl- und Silyläthylenen lassen sich wie folgt klassifizieren:

1. Alkylsubstituenten heben nach Maßgabe ihrer induktiven Effekte $+I(CR_3) > +I(CH_3)$ und ihrer Anzahl (Fig. 1: Methyl-äthylene) das Äthylen- π -Niveau an.
2. Trimethylsilylgruppen senken—trotz des zu erwartenden größeren induktiven Effektes $+I(SiR_3) > +I(CR_3)$ —relativ zu den tert-Butyl-Derivaten das Äthylen- π -Niveau ab; ihre Gesamtwirkung entspricht etwa der einer Methylgruppe. Bezogen auf das Ausgangssystem Äthylen sinken die Ionisierungsenergien in guter Näherung linear mit steigender Anzahl von R_3Si -Gruppen-unabhängig von deren Stellung [Fig. 1: 1.1- und 1.2-Bis(trimethylsilyl)äthylen]. Die Ionisierungsenergien gemischt substituierter Alkylsilyläthylene liegen erwartungsgemäß stets zwischen denen der Alkyl- und Silyläthylene gleicher Substituentenzahl
3. Trimethylsilylgruppen in β -Stellung zum Äthylen- π -System (R_3Si-CH_2-) bedingen unerwartet niedrige Ionisierungsenergien.

In einem einfachen Zweizentren-MO-Schema ergibt sich somit zur Deutung der Substituentenwirkung einer R_3Si -Gruppe auf das Äthylen- π -Elektronensystem. Für den $+I(CH_2SiR_3)$ -Effekt folgt—unter Vernachlässigung eventueller konjugativer Wechselwirkungen über das tetraedrische Kohlenstoff-Zentrum hinweg—aus der Differenz der Ionisierungsenergien von Propen und 1-(Trimethylsilyl)-2-propen ein Minimalwert von 0,95 eV. Mit dem gebräuchlichen²⁴ Abschwächungsfaktor

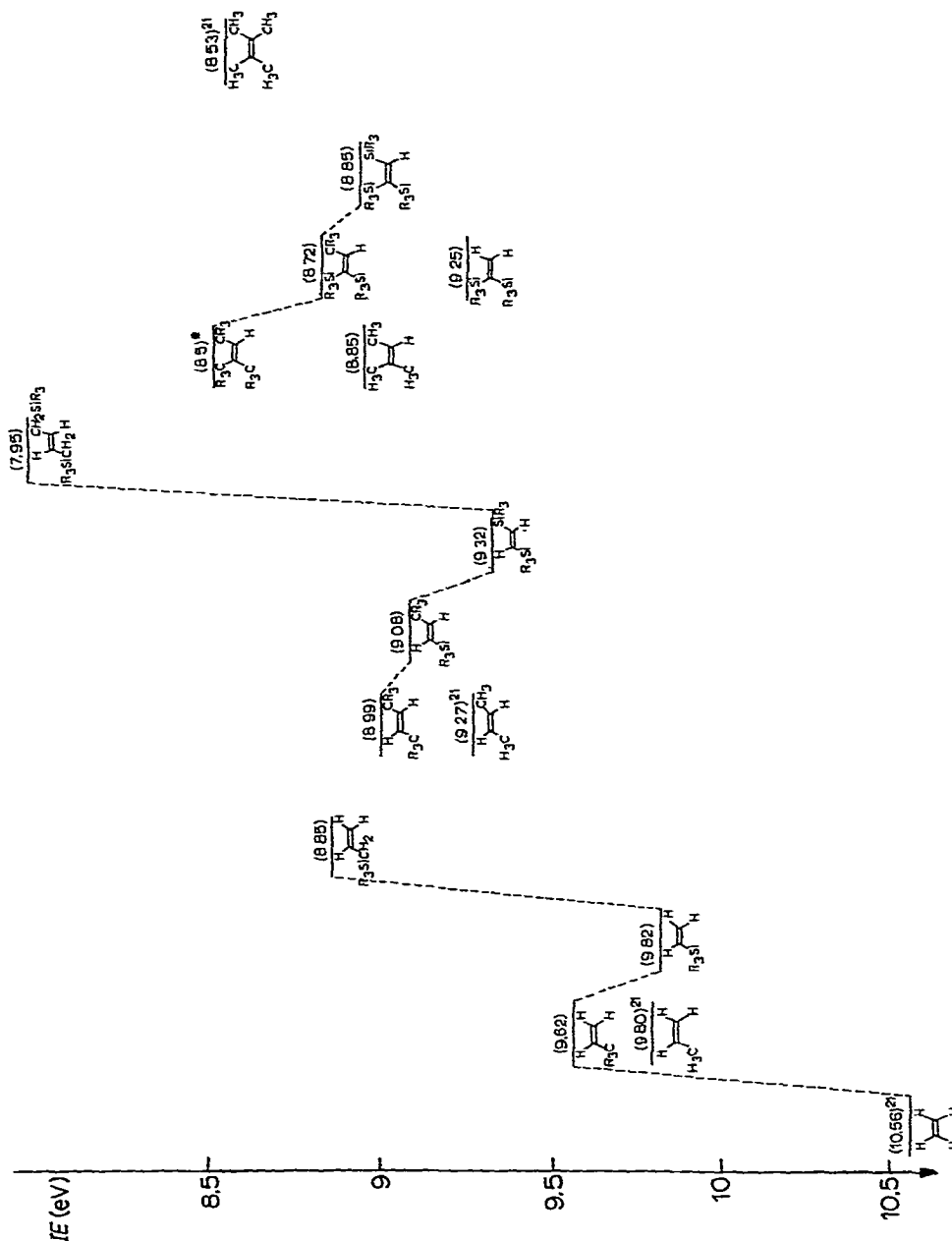


Fig. 1. Vertikale Ionisierungsenergien IE (eV) von Alkyl- und Silyläthylenen ($R = CH_3$).

* Die Lage des Äthylen- π -Niveaus in Tri-tert-butyläthylen, für das wegen des Van der Waals-Radius der R_3C -Gruppen aus Stuart-Briegleb-Kalotten kein planares Modell mehr aufzubauen ist, wurde aus $+I(CR_3)$ -Inkrementen abgeschätzt.

Aus dem Vergleich der tetrasubstituierten Äthylene C_2X_4 (Fig. 2: $X=H, D, CH_3$) folgt zunächst, daß die $C=C$ -Valenzschwingungsfrequenz durch Masseneffekte wesentlich beeinflusst wird: Austausch der Wasserstoffatome gegen die ebenfalls starr mitschwingenden Deuteriumatome (reduzierte Massen $\mu(CH_2): \mu(CD_2)=7:8$) erniedrigt, Substitution durch die nicht starr mitschwingenden Methylgruppen (reduzierte Massen $\mu(CH_2): \sim \mu(C)=7:6$) erhöht die $C=C$ -Valenzschwingungsfrequenz beträchtlich. Demgegenüber sind die jeweils langwellig verschiebenden "sekundären" Masseneffekte [Fig. 2: $C_2H_3X, X=CH_3, C(CH_3)_3, CH_2Si(CH_3)_3$], die sich von den gleichsinnig und ebenfalls schwach wirkenden induktiven Effekten nicht trennen lassen, von untergeordneter Bedeutung. Unerwartet ist jedoch der geringe Unterschied zwischen $X=C(CH_3)_3$ und $X=CH_2Si(CH_3)_3$, deren vertikale Ionisierungsenergien unter der vermutlich groben Annahme gleichartiger Radikalkation-Stabilisierung um 0,8 eV differieren. Stark erniedrigt wird die $C=C$ -Valenzschwingungsfrequenz durch konjugative Effekte²⁷ wie hier durch die anhand der vertikalen Ionisierungsenergien ausgewiesene Systemerweiterung ($Si \leftarrow C_\pi$): Die HSi-Akzeptorfunktion im Grundzustand sollte durch den Elektronenabzug aus der $C=C$ -Bindung deren Kraftkonstante herabsetzen. Dies findet sich in allen Silyläthylenen (Fig. 2) bestätigt. An weiteren Substituenteneffekten sind zu diskutieren: Zusätzlicher Austausch von Wasserstoffatomen gegen Alkylgruppen führt zu kurzweiliger Verschiebung, die sich durch den erwähnten "primären" Masseneffekt sowie durch Bindungsverstärkung infolge von induktiven Effekten-Anteilen zwanglos erklären läßt. In den trisubstituierten Äthylenen treten—bedingt durch die Wirkungsradien der voluminösen XR_3 -Gruppen—nichtbindende sterische Wechselwirkungen auf, welche die Kraftkonstante und damit—wie in Fig. 2 angedeutet—die $C=C$ -Valenzschwingungsfrequenz weiterhin erniedrigen.

Die "wagging"-Deformationsschwingungen substituierter Äthylene lassen sich anhand ihrer Oberschwingung leicht zuordnen, sind unabhängig von Masseneffekten und spiegeln—wie an einem umfangreichen spektroskopischen Material gezeigt wurde²⁸—den elektronischen Gesamteffekt der Substituenten wieder. Für die hier untersuchten Alkyl- und Silyl-äthylene finden sich charakteristische $\delta(=CH_2)$ -Frequenzen in Tabelle 1 zusammengestellt. Wie ersichtlich sinkt die $\delta(=CH_2)$ -Frequenz bei induktiver Erhöhung der Bindungsordnung und steigt bei ($Si \leftarrow C_\pi$)-Elektronenabzug.

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE "WAGGING"-DEFORMATIONSSCHWINGUNGSFREQUENZEN $\delta(=CH_2)$ VON ALKYL- UND SILYLÄTHYLENEN

$XX'C=CH_2$		$\delta(=CH_2)$ (cm^{-1})	$XX'C=CH_2$		$\delta(=CH_2)$ (cm^{-1})
X	X'		X	X'	
CH_3	CH_3	890	CH_3	H	919
CH_2SiR_3	H	894	SiR_3	H	932
CR_3	H	909	SiR_3	SiR_3	965

v. 1H -NMR-SIGNALE

Als weitere Grundzustands-Eigenschaft, in der sich die Unterschiede zwischen

TABELLE 2

¹H-NMR-SIGNALE VON ALKYL- UND SILYL-SUBSTITUIERTEN ÄTHYLENEN

Verbindung	Substituenten			τ (ppm)			J(H ₂)		
	X	Y	Z	H ¹	H ²	H ³	J ₁₂	J ₁₃	J ₂₃
(a)	CH ₂ SiR ₃			4.22	5.20	5.18	17.4	9.2	(?) ^a
	CR ₃			4.13	5.09	5.18	17.3	10.1	1.7
	SiR ₃ ^b			3.90	4.38	4.19	20.4	14.6	3.8
(b)	CH ₃ ^c			5.38					
	SiR ₃			3.75					
(c)	CH ₂ SiR ₃	CH ₂ SiR ₃		4.81	4.81		^d		
	CR ₃	CR ₃		4.73	4.73				
	SiR ₃	CR ₃		4.54 ^e	3.95 ^e		19.0		
	SiR ₃	SiR ₃		3.44	3.44				
(d)	SiR ₃	CR ₃		4.61 ^e	3.66 ^e		15.5		
	SiR ₃	SiR ₃		3.34	3.34				
(e)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4.83					
	SiR ₃	CR ₃	CHR ₂	4.71					
	SiR ₃	CR ₃	CR ₃	3.13					
	SiR ₃	SiR ₃	SiR ₃	2.67					

^a $J_{13}[\text{H}^1-\text{C}-\text{C}^+\text{H}_2-\text{SiR}_3]$ 8.0 Hz ^b Vgl. Ref. 6 ^c Vgl. Ref. 29. ^d $J_{23}[\text{H}-\text{C}^3\text{H}_2-\text{SiR}_3]$ 4.2 Hz, $J_{13}[\text{H}-\text{C}-\text{C}^3\text{H}_2-\text{SiR}_3]$ 1.7 Hz ^e Zuordnung nach Plausibilitätsargumenten.

CR₃- und SiR₃-Substitution ausprägen sollten, seien hier die in Tabelle 2 zusammengestellten ¹H-NMR-Signale der Äthylen-Wasserstoffe⁶ diskutiert.

Den experimentellen Befunden an den Verbindungstypen (a)–(e) ist vor allem zu entnehmen:

1. Austausch von CR₃-Gruppen gegen SiR₃-Gruppen verschiebt die ¹H-NMR-Signale der Äthylen-Wasserstoffe stets nach tieferem Feld [(a)–(e)].
2. CH₂-SiR₃-Gruppen bewirken demgegenüber eine höhere Abschirmung [(a), (c)].
3. Die größte chemische Verschiebung erfährt das Signal des jeweils *trans*-ständigen Wasserstoffs [(a), (b) sowie (c), (d)].
4. Die Differenzen in den chemischen Verschiebungen wachsen mit steigender Substituentenzahl [(a) < (b), (c) < (e)].

Allgemein²⁹ wird die Lage der ¹H-NMR-Signale in substituierten Äthylenen vom Typ (a)–(e) vorwiegend bestimmt durch die Elektronendonator- oder -akzeptorwirkung der Substituenten (A), durch dipolinduzierte permanente elektrische Felder (B) sowie durch die diamagnetische Anisotropie des Moleküls (C). Die Anteile (A), (B), und (C) am Substituenten-Gesamteffekt lassen sich qualitativ, wie folgt, diskutieren: (A) und (B) sollten—wie z.B. im Acrylnitril²⁹—in entgegengesetzter Richtung wirken. (B) und (C) würden dann zugleich erklären, warum die Signale in der Reihenfolge H(CX) < *cis*-H(C) < *trans*-H(C) stärker beeinflusst werden. Die gegenüber Propen geringere Rotationsbarriere in Vinylsilan³⁰ läßt darauf schließen, daß die in der Molekülebene liegende Si-C-Bindung angenähert rotationssymmetrisch ist. Die erheblichen Unterschiede in den ¹H-NMR-Signalen von Alkyl- und Silyläthylenen sind daher nicht durch eine Änderung der diamagnetischen Anisotropie (C) zu inter-

pretieren. Offenbar ist die chemische Verschiebung der $^1\text{H-NMR-Signale}^*$ weitgehend auf die, aus den vertikalen Ionisierungsenergien folgende $(\text{Si} \leftarrow \text{C}_n)$ -Stabilisierung des Grundzustandes in Silyläthylenen zurückzuführen.

VI. ELEKTRONENÜBERGÄNGE

Die unterschiedlichen Substituenteneffekte im Grundzustand von Alkyl- und Silyläthylenen sollten sich verstärkt⁸ in deren angeregten Zuständen wiederfinden und sich hier anhand der Anregungsenergien vergleichbarer Elektronenübergänge erfassen lassen. Die in *n*-Hexan gemessenen Bandenmaxima und molaren Extink-

TABELLE 3

 BANDENMAXIMA ν_m UND MOLARE EXTINKTIONEN ϵ_m VON ALKYL- UND SILYLÄTHYLENEN IN *n*-HEXAN BIS 58000 cm^{-1}

Nr.	Verbindung	ν_m^I (cm^{-1})	ϵ_m^I ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	ν_m^{II} (cm^{-1})	ϵ_m^{II} ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	ν_m^{III} (cm^{-1})	ϵ_m^{III} ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
(I)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{R}_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$			55900	17000		
(IX)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{R}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$			56200	14000		
(XII)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{R}_3\text{SiH}_2\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$			52000	10000		
(II)	$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{R}_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	42400	300	52100	13000 (sh)		
(III)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{R}_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{SiR}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	44500	650	51150	20100		
(IV)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{R}_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{SiR}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	42900	920	50500	9600		
(V)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{R}_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{CR}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$			53200	12000		
(X)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{R}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CR}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$			54650	16050		
(XIII)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{R}_3\text{SiH}_2\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2\text{SiR}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$			48800	12150		
(VI)	$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{R}_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{SiR}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	35700	350	47400	17000	54950	14400
(VII)	$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{R}_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{CR}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	41150	650	50000	13500		
(VIII)	$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{CHR}_2 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$			52650	11800		
(XI)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$			53000	5800		

* Eine Diskussion der Kopplungskonstanten $J(\text{H-H})$ soll zusammen mit den $J(^{13}\text{C-H})$ -Werten erfolgen, die z.Zt. von W. v. Philipsborn und H. Winkler an der Universität Zürich gemessen werden

tionen sind in Tabelle 3 zusammengestellt, die Elektronenspektren repräsentativer Derivate finden sich in Fig. 3 abgebildet.

In den Spektren lassen sich bis zu drei Banden unterscheiden: Die Bande I ist gegenüber Alkyläthylenen bis zu 10000 cm^{-1} [(VII)!] langwellig verschoben und

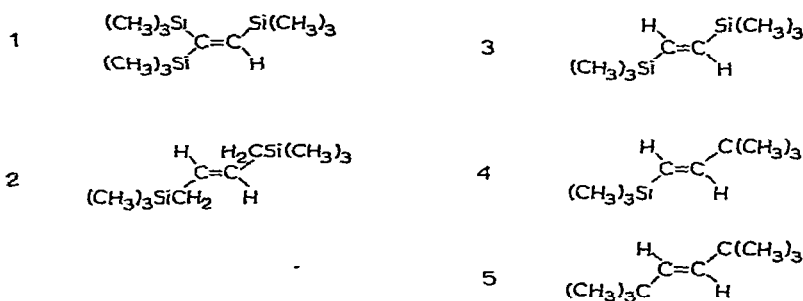
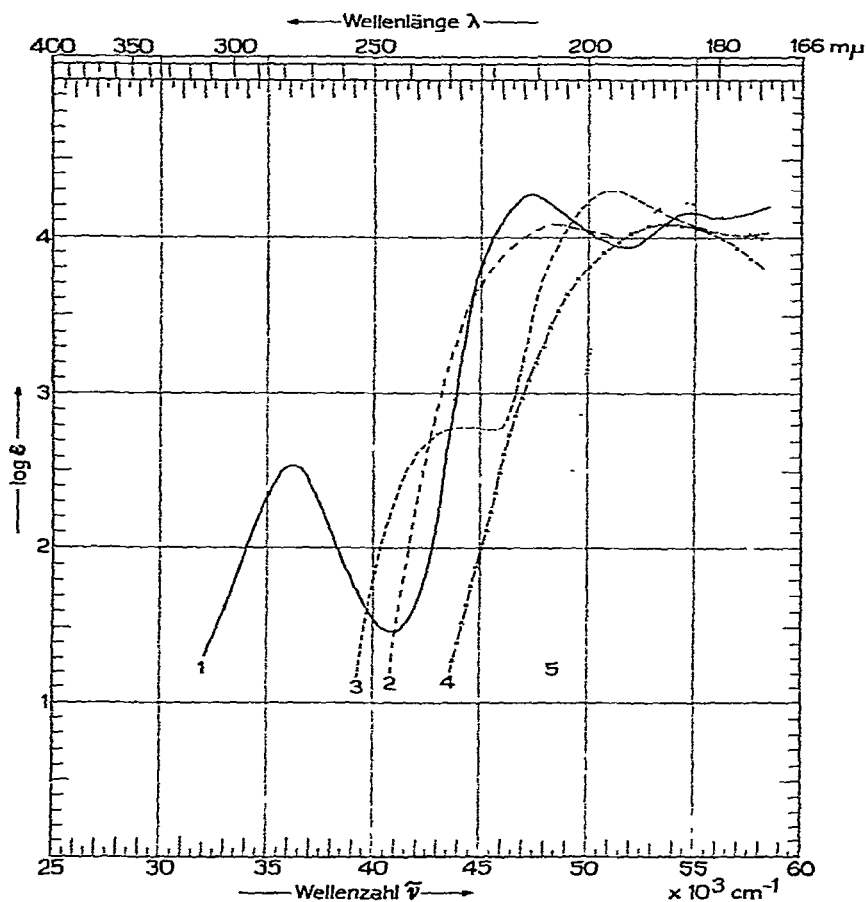


Fig. 3. Elektronenspektren repräsentativer Alkyl- und Silyläthylene in n-Hexan.

wird dort einem $\pi \rightarrow \sigma^*$ -³¹ oder einem $\sigma\text{-}\pi^*$ -Übergang³² zugeordnet. Sie soll zusammen mit der in (VI) auftretenden Bande III erst nach Aufnahme von Vakuum-UV-Gasspektren diskutiert werden. Hier sei nur die eindeutig als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang³¹ klassifizierbare Bande II betrachtet. Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie sinkt allgemein mit steigender Zahl und in der Reihenfolge $R_3C < R_3Si < R_3SiCH_2$ der Substituenten. Entgegen der Erwartung⁸ ist die Differenz zwischen tert-Butyläthylen (IX) und Vinyltrimethylsilan (I) nur gering, d.h. die relativen Substituenteneffekte sind im Grund- und im Anregungszustand annähernd gleich. Die größten Unterschiede zeigen die trisubstituierten Derivate (XI) und (VI), doch sind hier nach den C=C-Valenzschwingungsfrequenzen zusätzlich nichtbindende sterische Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Für die disubstituierten Alkyl- und Silyläthylene ergibt sich—wiederum unter der Annahme gleichartig stabilisierter Radikalkationen bei der vertikalen Ionisierung—das Zustands-Schema der Fig. 4. Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien der

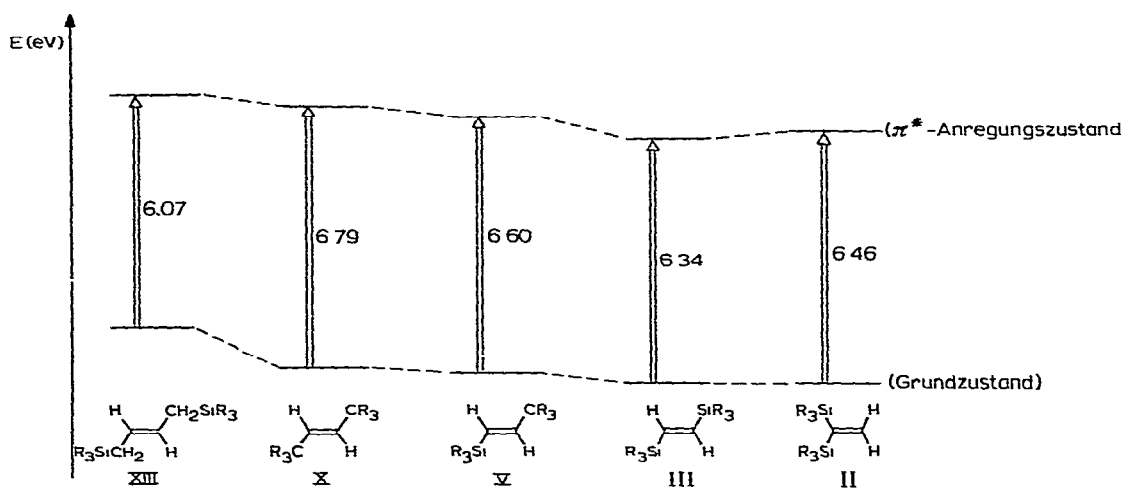


Fig. 4. Zustands-Schema der Grund- und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungs-Zustände von disubstituierten Alkyl- und Silyläthylenen.

disubstituierten Alkyl- und Silyläthylene der Fig. 4 differieren insgesamt um $0.72 \text{ eV} = 5800 \text{ cm}^{-1}$. Die Substituenten-Gesamteffekte lassen sich formal, wie folgt, diskutieren: R_3SiCH_2 -Gruppen üben im Grundzustand nach Maßgabe der vertikalen Ionisierungsenergien den stärksten $+I$ -Effekt aus; die starke langwellige Verschiebung des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges in (XIII) wäre nach³³ durch eine hier begünstigte hyperkonjugative Stabilisierung des angeregten Zustandes zu deuten. Im "Kohlenstoff-Standard" (X) sollten vorwiegend $+I$ -Effekte sowohl den Grund- wie auch den Anregungszustand gegenüber denen des unsubstituierten Äthylens anheben. Austausch von CR_3 -gegen SiR_3 -Gruppen führt trotz der induktiven Polarisation $+I(SiR_3) > +I(CR_3)$ zu einer weiteren Absenkung von Grund- und Anregungszustand, wobei die betragsmäßig größere d/π^* -Wechselwirkung⁸ die Anregungsenergie bis zu $0.45 \text{ eV} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ erniedrigen sollte⁸. In einem qualitativen MO-Schema ließe sich die Erweiterung des Äthylen- π -Elektronensystems durch zwei unbesetzte $d(Si)$ -Atomorbitale wie folgt formulieren:

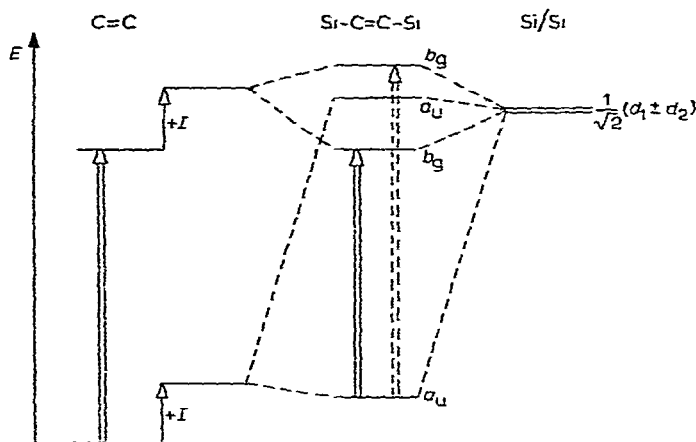


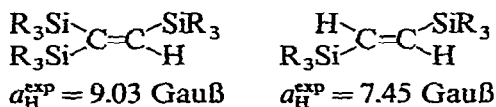
Fig. 5. Qualitatives MO-Schema für das Si-C=C-Si- π -Elektronensystem.

Wie ersichtlich sollte—abgesehen von den hier vernachlässigten $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$ - und Rydberg-Anregungen³¹—oberhalb von etwa 8 eV ein weiterer Symmetrie- und überlappungserlaubter $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang (Bande III?) auftreten.

VII. HALBSTUFEN-REDUKTIONSPOTENTIALE UND RADIKALANION-SPINDICHTEN

Die d/π^* -Wechselwirkung in Silyläthylenen erfährt durch folgende Meßergebnisse eine zusätzliche Bestätigung:

1. Die polarographische Reduktion von Tris(trimethylsilyl)äthylen (VI) ist ein reversibler³⁴ Einelektronen-Übergang; das Halbstufenpotential beträgt -2.00 V. Alkyläthylene sind unter den gewählten Bedingungen nicht reduzierbar ($E_{\frac{1}{2}}^{\text{Red}} < -2.5$ V).
2. Im Gegensatz zu den Alkyl-Derivaten liefern Di- und Trisilyläthylene in Dimethoxyäthan/Kalium tiefgefärbte und teilweise bis Zimmertemperatur stabile Radikalanionen.
3. Die Kopplungskonstanten dieser Radikalanionen³⁵ betragen



Ein Vergleich mit der nach McConnell³⁶ für Äthylen berechneten Kopplungskonstanten ($a_{\text{H}}^{\text{theor}} = c^2 \mu |Q| = (0.707)^2 \cdot 20.8 = 10.8$ Gauß) zeigt ebenfalls, daß im einfach besetzten antibindenden Molekülorbital H_{π} -Spindichte durch eine $(\text{Si} \leftarrow \text{C}_{\pi})$ -Elektronenrückgabe verringert wird.

VIII. EXPERIMENTELLER TEIL

Hydrolyseempfindliche Substanzen wurden in Schlenk-Geräten unter Reinststickstoff umgesetzt und aufgearbeitet. Die Feinreinigung der Substanzen erfolgte in

einem Varian-Gaschromatographen A 700 mit einer 6 m-Siliconsäule SE-30. Die quantitative Bestimmung der Isomeren-Anteile erfolgte durch Ausschneiden und Wiegen des umgrenzten Papiers.

Ionisierungsenergien wurden in einem Massenspektrometer Krupp-MAT CH 4 mit einer FOX-Ionenquelle bestimmt. Innerhalb der Versuchsreihen streuten die Einzelwerte um maximal ± 0.04 eV.

IR-Spektren der kapillaren Filme registrierte ein IR-Spektrograph Perkin-Elmer 21 mit Natriumchlorid-Prisma. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Varian A 60 in 10%igen Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen aufgenommen. Elektronenspektren lieferte ein Spektrometer Cary N 14; für den Vakuum-UV-Bereich stand ein selbstregistrierender Zweistrahl-Spektrograph McPherson 225 zur Verfügung. Als Lösungsmittel diente Merck Uvasol n-Hexan.

Halbstufenreduktionspotentiale konnten wir durch freundliches Entgegenkommen von Herrn Prof. E. Heilbronner an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich mit einem Metrohm-Polarecord E 261 R bestimmen. Die Messungen erfolgten in 0.2M Dimethylformamid-Lösungen von Tetrabutylammoniumjodid bei 23° gegen Hg-Sumpff. Die ESR-Kopplungskonstanten wurden von den Herren PD. Dr. F. Gerson und Dipl. Chem. H. Heinzer, (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich) ermittelt.

Von den mono- und disubstituierten Silyläthylenen wurden Trimethylsilyläthylen (I), 1,1-Bis(trimethylsilyl)äthylen (II) und *trans*-1,2-Bis(trimethylsilyl)äthylen (III) nach Literaturvorschriften synthetisiert. Die HCl-Abspaltung aus $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ lieferte 61% $\text{ClCH}=\text{CHSiCl}_3$ mit Sdp. 133–137°/720 mm, das mit CH_3MgBr 69% $\text{ClCH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ mit Sdp. 111–115°/720 mm ergab. Eine gaschromatographische Analyse zeigte entgegen Literaturangaben¹⁰ 86% *trans*- und 14% *cis*-Anteil, ein Befund, der durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [*trans*- $\text{ClCH}=\text{CHSi}(\text{Cl}_3)_3$: H_1 3.99 ppm, H_2 3.69 ppm, J_{12} 15.2 Hz; *cis*- $\text{ClCH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$: H_1 4.21 ppm, H_2 3.35 ppm, J_{12} 9.7 Hz] bestätigt wird. Die Umsetzung dieses Gemisches mit $\text{Me}_3\text{SiCl/Na}$ führte zu 91% disubstituiertem Produkt, aus dem sich gaschromatographisch *trans*- und *cis*-1,2-Bis(trimethylsilyl)äthylen (III) und (IV) isolieren ließen. *Trans*-(trimethylsilyl)-tert-butyläthylen (V) wurde nach¹¹ dargestellt.

Die Synthese der trisubstituierten Alkylsilyläthylene (VI)–(VIII) erfolgte durch Addition von Methyl-dichlorsilan an Acetylen-Derivate nach der folgenden

TABELLE 4

AUSBEUTE UND SIEDEPUNKTE DER METHYLDICHLORSILAN-ADDITIONSPRODUKTE

Verbindung	Sdp. [°C (mm)]	Ausbeute (%)
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{Si} \\ \\ \text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	57–60(0.5)	13
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{Si} \\ \\ \text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	64–70(0.8)	77
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C} \\ \\ \text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	113–116(10)	90

TABELLE 5

DATEN DER DARGESTELLTEN ALKYL- UND SILYLÄTHYLENE

Nr.	Verbindung	Sdp [°C (mm)]	Ausbeute (%)	n_D^{20}	Analysen gef. (ber) (%)	
					C	H
(I)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})_2$	52-53(720)	75	1.3909 (1.3910) ³		
(II)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	149-150(720)	69	1.4362 (1.4374) ³	55.89 (55.73)	11.51 (11.69)
(III)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	143-145(720)	91	1.4303 (1.4310) ³	56.01 (55.73)	11.63 (11.69)
(IV)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	156-157(720)	91	1.4368	55.69 (55.73)	11.83 (11.69)
(V)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	62-64(60)	65	1.4218 (1.4216) ¹¹	69.42 (69.14)	13.17 (12.90)
(VI)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	43-45(0.5)	47	1.4649	53.87 (54.01)	11.30 (11.54)
(VII)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	90-92(15)	62	1.4580	62.77 (63.07)	12.61 (12.35)
(VIII)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	67-69(14)	34	1.4496	72.48 (72.66)	13.19 (13.24)
(IX)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})_2$	38-40(720)	90	1.3761 (1.3760) ⁴		
(X)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	123-125(720)	46	1.4111 (1.4115) ¹⁴	86.22 (85.63)	14.38 (14.37)
(XI)	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3$	36-38(720)	70	1.3859 (1.3869) ¹⁵		
(XII)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}_2-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})_2$	82.5-83.5(720)	75	1.4075 (1.4075) ³		
(XIII)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}_2-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	186-188(720)	89	1.4411 (1.4398) ³	60.16 (59.91)	11.80 (12.06)

allgemeinen Arbeitsvorschrift: 60 mMol Methylchlorosilan werden langsam zur äquimolaren Menge des Acetylen-Derivates, versetzt mit 0.3 ml einer 0.1 N Lösung von H_2PtCl_6 in Isopropanol, zugetropft. Nach 20 Stdn. Kochen am Rückfluß wird das entstandene (Methylchlorosilyl)äthylen destillativ abgetrennt und mit der dreifachen Molmenge CH_3MgBr grignardiert. Ausbeuten und Siedepunkte der Methylchlorosilan-Additionsprodukte sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt.

Von den Alkyläthylenen wurde nach einem bekannten Verfahren¹³ tert-Butyläthylen (IX) durch Hydrieren von tert-Butylacetylen gewonnen, desgleichen *trans*-Bis(tert-butyl)äthylen (X)¹⁴ sowie Trimethyläthylen (XI)¹⁵. Die "in situ-Grignard"-Synthese von Trimethylsilyl-2-propen (XII) und *trans*-1,4-Bis(trimethylsilyl)-2-buten (XIII) erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift: Zu 0.5 Mol Magnesium und 0.6 Mol Trimethylchlorosilan in 400 ml THF werden langsam 0.4 Mol Allylchlorid bzw. 0.2 Mol *trans*-1,4-Dichlor-2-buten zugetropft. Nach Abklingen der stark exother-

men Reaktion wird das Reaktionsgut hydrolysiert, ausgeäthert, getrocknet und destilliert.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindungen enthält Tabelle 5.

DANK

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Stiftung Volkswagenwerk ermöglichten durch ihre großzügige Unterstützung die vorliegende Arbeit. Herrn M. FOCHLER danken wir für die wertvolle Hilfe bei der Bestimmung der vertikalen Ionisierungsenergien; Herrn Dr. TOM DIECK für Beiträge zur Diskussion der IR- und NMR-Spektren.

LITERATUR

- 1 H. BOCK UND H. ALT, *Chem. Commun.*, (1967) 1299.
- 2 F. C. WHITMORE, *Chem. Eng. News*, (1948) 668.
- 3 C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1960; A. D. PETROV, V. F. MIRONOV, V. A. PONOMARENKO UND E. A. CHERNYSHEV, *Synthesis of Organosilicon Monomers*, Heywood, London, 1964.
- 4 J. KNIZEK, M. HORAK UND V. CHVALOVSKY, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 28 (1963) 3079, vgl. auch die dort gegebenen Literaturhinweise.
- 5 J. J. EISCH, J. TRAINOR UND M. T. ROGERS, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 487, vgl. auch die dort gegebenen Literaturhinweise
- 6 R. T. HOBGOOD, J. H. GOLDSTEIN UND G. S. REDDY, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 238, R. SUMMIT, J. J. EISCH UND J. TRAINOR, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 2362.
- 7 V. A. PETUKHOV, V. F. MIRONOV UND P. P. SHORYGIN, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1964) 2099; V. A. PETUKHOV, V. F. MIRONOV UND A. L. KRAVCHENKO, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1966) 134.
- 8 R. WEST, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 314.
- 9 H. BOCK UND H. SEIDL, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 1106; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 6 (1967) 1085.
- 10 L. H. SOMMER UND F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 485.
- 11 R. A. BENKESER, M. L. BURROUS, L. E. NELSON UND J. V. SWISHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4385; sowie L. W. SOMMER, D. L. BAILEY, G. H. GOLDBERG, C. E. BUCK, T. S. BYE, E. J. EVANS UND F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1613.
- 12 G. F. HENNION UND T. F. BANIGAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1202.
- 13 F. ZYMALKOWSKI, *Katalytische Hydrierungen*, Enke Verlag, Stuttgart, 1965.
- 14 W. H. PUTERBAUGH UND M. S. NEWMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1611.
- 15 A. MICHAEL UND N. WEIMER, *J. Org. Chem.*, 4 (1939) 539.
- 16 A. D. PETROV, G. I. NIKISHIN UND N. P. SMETANKINA, *Zh. Obshch. Khim.*, 28 (1958) 2085.
- 17 H. BOCK UND H. ALT, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 934; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 6 (1967) 943.
- 18 R. L. MERKER UND M. J. SCOTT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2243.
- 19 R. I. REED, *Mass Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1965.
- 20 A. STREITWIESER, JR., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, 1961.
- 21 R. I. REED, *Ion Production by Electron Impact*, Academic Press, New York, 1962.
- 22 T. KOOPMANS, *Physica*, Nijhoff, Den Haag, 1934, Bd. I., S. 104.
- 23 R. S. MULLIKEN, *Phys. Rev.*, 74 (1948) 736.
- 24 O. EMMER UND J. JONAS, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 27 (1962) 2296.
- 25 G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, N. J., 1966.
- 26 J. P. EGOROV, L. A. LEITES UND V. F. MIRONOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1958) 510
- 27 Vgl. P. BINGER UND L. KÖSTER, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 1901.
- 28 W. J. POTTS UND R. A. NYQUIST, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 679.
- 29 J. W. EMSLEY, J. FEENEY UND L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, 1965.
- 30 J. M. O'REILLY UND L. PIERCE, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1176.

- 31 M. B. ROBIN, R. R. HART UND N. A. KUEBLER, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 1803.
 - 32 R. S. BERRY, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 1934.
 - 33 H. H. JAFFE UND M. ORCHIN, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York, 1964.
 - 34 D. H. GESKE UND A. H. MAKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2671
 - 35 F. GERSON, J. HEINZER, H. BOCK, H. ALT UND H. SEIDL, *Helv. Chim. Acta.* im Druck.
 - 36 F. GERSON, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1967.
- J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 87–102