

unter vollständiger Minimierung der Gesamtenergie bezüglich der geometrischen Parameter (Bindungslängen und -winkel) erhalten. Daraus geht die energetische Stabilisierung der Kationen mit zunehmender Methylsubstitution befriedigend hervor. Die positive Ladung am mittleren C-Atom

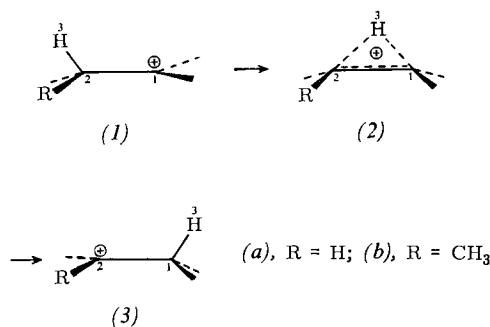
Tabelle 1. Alkylcarboniumionen: Stabilität und Ladungsverteilung.

	Stabilisierung [a] exp.	Überschußladung ber.	
			am $\alpha$ -C-Atom
$C_2H_5^+$ (1a)		-13	+0.225
(2a)	-2	-3	-0.009
$C_3H_7^+$ (1b)	0	0	+0.190
(3b)	24	25	+0.250
(2b)		19	C-1 -0.049 C-2 +0.066
$t-C_4H_9^+$	41	55	+0.273

[a]  $\Delta H$  der Reaktion:  $R^+ + C_3H_8 \rightarrow n-C_3H_7^+ + RH$  (kcal/mol).

nimmt dabei um  $\approx 0.02$  Elementarladungen pro Methylgruppe zu. Wie wesentlich die Positivierung der  $\alpha$ -Stellung für die energetische Stabilisierung von Carboniumionen ist, soll im folgenden gezeigt werden.

Man betrachte die 2,1-Wasserstoffverschiebung im klassischen Äthylkation (1a), die über das nicht-klassische überbrückte Ion (2a) verläuft. Die Bildung der Dreizentrenbindung in (2a) kann stetig durch Zumischen des leeren  $p_z$ -Orbitals an C-1 in (1a) zum Orbital der C-2-H-3-Bindung erreicht werden. Der Übergang sollte daher keine nennenswerte Aktivierungsenergie erfordern. Mit CNDO berechnen wir die Struktur (2a) um etwa 10 kcal/mol stabiler als (1a), wobei (1a) in (2a) ohne Aktivierungsenergie übergeht.



Der gleiche Vorgang am in 2-Stellung methylsubstituierten Äthylkation, dem n-Propylkation (1b), führt zum i-Propylkation (3b). Während des Übergangs nimmt nach unseren Berechnungen die Energie monoton ab: (3b) ist um 25 kcal/mol stabiler als (1b); die nicht-klassische Struktur (2b) ist hier also weniger stabil als das klassische i-Propylkation. Dieser Sachverhalt spiegelt sich darin wieder, daß in (2b), wo ein H-Atom über der Mitte der Bindung C-1-C-2 steht, die beiden C-H-3-Bindungen nicht gleich stark sind:

Das H-Atom wird zu C-1 hinübergezogen. Die Asymmetrie wird durch den Methylsubstituenten an C-2 erzeugt.

Innerhalb des CNDO-Formalismus kann man die Gesamtenergie E eines Moleküls auf Bindungen und Atome aufteilen [4]:

$$E = \sum_A E_A + \sum_{A>B} E_{AB}$$

Der Term  $E_{AB}$  ist ein Maß für die Stärke der chemischen Bindung A-B<sup>[7]</sup>.  $E_{AB}$  läßt sich weiter aufteilen nach physikalischen Gesichtspunkten. Dabei zeigt sich (Tabelle 2), daß die Bindung 2-3 deshalb schwächer ist als 1-3, weil das positive H-Atom 3 (Ladung +0.205) vom positiveren der beiden C-Atome, 2, stärker abgestoßen wird. Dies äußert sich allerdings weniger in den rein elektrostatischen Anteilen  $E^S$  der Bindungen als vielmehr in den Beiträgen der Resonanzenergien ( $E^R$  = Einelektronenresonanzenergie;  $E^K$  = Energie des Elektronenaustauschs<sup>[7]</sup>). Eine genauere Analyse ergibt

Tabelle 2. Energieaufteilung für die Bindungen 1-3 und 2-3 in (2b).

	1-3	2-3
$E$	-0.303	-0.262
$E^R$	-0.286	-0.271
$E^K$	-0.100	-0.082
$E^S$	+0.082	+0.092

aber, daß auch die Beiträge von  $E^R$  und  $E^K$  zu den Bindungen 1-3 und 2-3 nur deshalb verschieden sind, weil an C-2 die positive Ladung größer ist als an C-1.

Damit ist der Zusammenhang zwischen der von der Methylgruppe induzierten Ladungsverschiebung und der energetischen Stabilisierung einer positiven Ladung durch einen  $\alpha$ -Methylsubstituenten hergestellt: Die  $CH_3$ -Gruppe erhöht die positive Ladung in  $\alpha$ -Stellung, andererseits ist sie an einem positiven Zentrum besonders fest gebunden.

In den Alkylcarboniumionen geben die Methylgruppen negative Ladung an das leere  $p$ -Orbital des zentralen C-Atoms ab (Hyperkonjugation). Dieser Effekt wird überkompensiert durch den Elektronenzug der Methylgruppe aus den  $\sigma$ -Bindungen<sup>[1]</sup>. Bei methylsubstituierten  $\pi$ -Systemen steht der Positivierung der  $\alpha$ -Stellung eine entsprechende Negativierung der  $\beta$ -Stellung gegenüber. Auf ein  $\pi$ -System wirkt ein Methylsubstituent also polarisierend<sup>[2]</sup>. Beispiele hierfür sind Propen<sup>[2]</sup>, Toluol und auch das Ion (2b) (vgl. Tabelle 1).

Eingegangen am 16. März 1970 [Z 198]

[\*] Dr. H. Kollmar

Battelle-Institut e.V.

6 Frankfurt 90, Postfach 900160

cand. chem. H. O. Smith

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung

69 Heidelberg, Jahnstraße 29

[1] R. Hoffmann, J. chem. Physics 40, 2480 (1964); N. S. Isaac, Tetrahedron 25, 3555 (1969).

[2] J. A. Pople u. M. Gordon, J. Amer. chem. Soc. 89, 4235 (1967); M. D. Newton u. W. N. Lipscomb, ibid. 89, 4261 (1967).

[3] G. A. Olah u. A. M. White, J. Amer. chem. Soc. 91, 5802 (1969).

[4] J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, J. chem. Physics 43, S 129 (1965).

[5] H. Fischer u. H. Kollmar, Theoret. chim. Acta 13, 213 (1969).

[6] H. Kollmar u. H. O. Smith, Chem. Physics Letters 5, 7 (1970), und dort zit. Lit.

[7] H. Fischer u. H. Kollmar, Theoret. chim. Acta 16, 163 (1970).

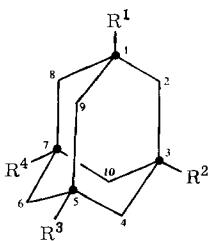
### Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen mit Carborund-Gerüst („Carborundane“<sup>[\*\*]</sup>)

Von Gerhard Fritz, Fritz Diem, Helmut Köhler,  
Dieter Kummer und Heinz Scheer [\*]

Die Pyrolyse des Tetramethylsilans sowie der Methylchlorosilane ergibt bevorzugt Produkte mit —Si—C—Si—Gerüsten („Carbosilane“); der Aufbau der destillier- und der sublimierbaren derartigen Verbindungen ist schon weitgehend bekannt<sup>[1]</sup>. Aus  $Si(CH_3)_4$  entsteht so (1a), aus  $(CH_3)_3SiCl$  bilden sich Derivate (1b)—(1e); durch Umsetzung von (1b) mit  $LiAlH_4$  erhält man (1f)<sup>[2]</sup>.

Aus den viskosen Produkten der  $Si(CH_3)_4$ -Pyrolyse in der Gasphase bei  $700^\circ C$  isolierten wir nun säulenchromatographisch ( $Al_2O_3$ ; Pentan) die darin in geringer Konzentration vorhandenen Verbindungen (2), (3) und (4), deren Struktur aufgrund ihrer  $^1H$ -NMR- und Massenspektren aufgeklärt werden konnte.

Die exakte Massenbestimmung von (2) ergab  $m/e = 424.121\,238$  (ber. für  $Si_7C_{16}H_{36}^+$  424.120189). Das Molekül enthält nach dem IR-Spektrum und den chemischen Eigenschaften keine Si—H- und Si—Si-Gruppen, so daß beim vor-



(1a),  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{CH}_3$

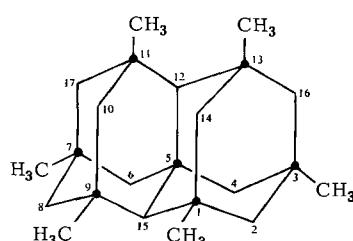
(1b),  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Cl}$

(1c),  $R^1 = R^3 = R^4 = \text{Cl}; R^2 = \text{CH}_3$

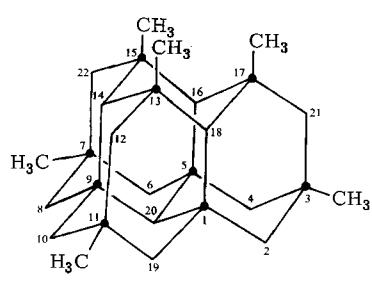
(1d),  $R^1 = R^4 = \text{Cl}; R^2 = R^3 = \text{CH}_3$

(1e),  $R^1 = \text{Cl}; R^2 = R^3 = R^4 = \text{CH}_3$

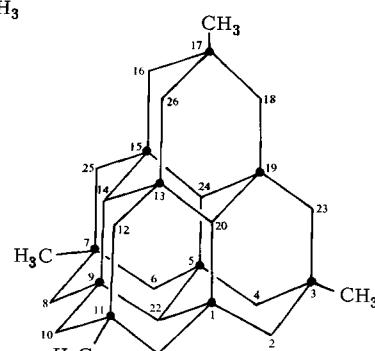
(1f),  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$



(2)



(3)



(4)

• = Si

liegenden Si : C-Verhältnis auch C-C-Gruppierungen auszuschließen sind. Dies gilt entsprechend auch für (3) und (4).

Die sechs CH<sub>3</sub>-Gruppen in (2) lassen sich nach ihrer Stellung unterscheiden: die Methylprotonen an den Si-Atomen 1, 9, 11 und 13 sowie an 3 und 7 sind symmetrisch äquivalent. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (220 MHz) besteht aus zwei scharfen SiCH<sub>3</sub>-Signalen ( $\tau = 9.80$  und 9.81), der komplexeren Si<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Signalgruppe (10.06 bis 10.48) und einem Si<sub>3</sub>CH-Triplett (10.91), deren relative Intensitäten sich wie 12 : 6 : 16 : 2 verhalten. Die weitere Analyse des Spektrums, ergänzt durch ein Doppelresonanz-Experiment, sichert die Struktur (2) [3].

(3): m/e = 520.10496 (ber. für Si<sub>9</sub>C<sub>19</sub>H<sub>40</sub><sup>+</sup> 520.10534). <sup>1</sup>H-NMR: zwei scharfe SiCH<sub>3</sub>-Signale ( $\tau = 9.67$  und 9.84), eine Si<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Signalgruppe (10.20; 10.21; 10.28; 10.74), ein Dublett (10.74) sowie ein Quartett (10.84) der Si<sub>3</sub>CH-Protonen; I<sub>rel</sub> = 9 : 9 : 12 : 6 : 3 : 1. Die 40 Protonen von (3) verteilen sich auf sechs (3 + 3) SiCH<sub>3</sub>, neun Si<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und vier Si<sub>3</sub>CH-Gruppen. Die CH<sub>2</sub>-Protonen der Positionen 2, 4, 6, 8, 10 und 19 sowie 12, 21 und 22 sind äquivalent. Entsprechend sind die Si<sub>3</sub>CH-Protonen in den Stellungen 14, 16 und 18 äquivalent und unterscheiden sich vom Proton am C-Atom 20. W-Kopplung (Spin-Spin-Aufspaltung zwischen Protonen in einer planaren H-C-Si-C-H-Anordnung) von C-20-H mit C-14-H, C-16-H bzw. C-18-H bewirkt die Signalaufspaltung für C-20-H in ein Quartett und umgekehrt für C-14-H, C-16-H bzw. C-18-H in ein Dublett; J = 1.8 Hz.

(4): m/e = 560.08118 (ber. für Si<sub>10</sub>C<sub>20</sub>H<sub>40</sub><sup>+</sup> 560.08227). <sup>1</sup>H-NMR: ein scharfes SiCH<sub>3</sub>- ( $\tau = 9.73$ ), ein Si<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (10.19) und ein Si<sub>3</sub>CH-Signal (10.87); I<sub>rel</sub> = 12 : 24 : 4. Die Methylprotonen der Positionen 3, 7, 11, 17 sind äquivalent; das gilt auch für die Si<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Protonen in den Stellungen 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 18, 21, 23, 25, 26 und für die Si<sub>3</sub>CH-Protonen in 14, 20, 22, 24.

Die sehr beständigen und reaktionsträgen neuen Verbindungen kristallisieren farblos, sublimieren unzersetzt im Hg-Vakuum [2] ab 140 °C; [3] ab 200 °C; [4] ab ≈ 200 °C] und sind wenig löslich in Pentan, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, etwas besser in Xylol (die Löslichkeit nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab).

**Nomenklatur** [\*\*]: (1a): 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetrasilatricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decane; (2): 1,3,7,9,11,13-Hexamethyl-1,3,5,7,9,11,13-heptasilahexacyclo[7.5.1.1<sup>3,13</sup>.13.17.11.0<sup>5,12</sup>.0<sup>5,15</sup>]heptadecane; (3): 3,7,11,13,15,17-Hexamethyl-1,3,5,7,9,11,13,15,17-enneasilaenaeacyclo[9.7.1.11.5.13.17.17.15.0<sup>5,16</sup>.0<sup>9,14</sup>.0<sup>9,20</sup>.0<sup>13,18</sup>]docosane; (4): 3,7,11,17-Tetramethyl-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19-decasilaundecacyclo[9.9.1.1<sup>1,5</sup>.13.19.15.19.17.15.11.17.0<sup>9,14</sup>.0<sup>9,22</sup>.0<sup>13,20</sup>.0<sup>15,24</sup>]hexacosane.

Eingegangen am 16. März 1970 [Z 199]

[\*] Prof. Dr. G. Fritz, Dipl.-Chem. F. Diem, Dr. H. Köhler, Doz. Dr. D. Kummer und Dr. H. Scheer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)  
75 Karlsruhe 1, Englerstraße 11

[\*\*] Wegen der Kompliziertheit der offiziellen Nomenklatur für solche Verbindungen schlagen wir vor, sie in Anlehnung an die ideale Struktur des Carborunds (Zinkblende-Typ) als *Carborundane* zu bezeichnen.

[1] G. Fritz u. J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. 315, 157 (1962); G. Fritz u. G. Götz, ibid., im Druck; G. Fritz, Fortschr. chem. Forsch. 4, 459 (1963); G. Fritz, J. Grobe u. D. Kummer, Advances inorg. Chem. Radiochem. 7, 349 (1965).

[2] G. Fritz u. W. König, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; G. Fritz, R. Haase u. D. Kummer, ibid. 365, 1 (1969). (1b) wurde auch aus SiCl<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl, AlCl<sub>3</sub> bei 500 °C erhalten [A. L. Smith u. K. A. Clark, J. Amer. chem. Soc. 83, 3345 (1961)].

[3] G. Fritz, H. Köhler u. D. Kummer, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

### Kristallstruktur von TeCl<sub>4</sub>: Tetramere in festen Chalkogen(iv)-halogeniden

Von Bruno Buss und Bernt Krebs [\*]

Aufgrund röntgenographischer<sup>[1]</sup> und spektroskopischer<sup>[2]</sup> Untersuchungen über mögliche Strukturen der Tetrahalogenide der Elemente der 6. Hauptgruppe im festen Zustand und den sterischen Einfluß der nichtbindenden Elektronenpaare der Chalkogenatome wurden für SeCl<sub>4</sub>, TeCl<sub>4</sub> sowie TeBr<sub>4</sub> zwei Strukturmodelle vorgeschlagen: Ein ionisches mit