

Im IR-Spektrum einer Lösung von (1) in $(C_2H_5)_2O$ bei $-70^\circ C$ treten neben den Äther-Banden noch folgende Absorptionsbanden auf, die eindeutig dem Halbester zuzuordnen sind: 3484 [st; $\nu(OH)$], 1779 [m; $\nu_{as}(CO)$], 1730 [st; $\nu_{as}(CO)$], 1277 [st; $\delta_s(CH_3)$], 1255 [st; $\delta_s(CH_3)$], 823 [st; $\pi(OCO_2)$], 665 [m; ?], 652 [m; ?], 567 [s; $\delta_s(OCO_2)$] cm^{-1} .

Bei der von Hempel und Seidel^[3] als Kohlensäuremonomethylester beschriebenen Substanz mit einem Schmelzbereich von -57 bis $-60^\circ C$ dürfte es sich um eine Mischung aus festem Kohlendioxid und Methanol gehandelt haben ($F_p = -56.6^\circ C$ bei 5.28 atm).

Eingegangen am 11. Februar 1972 [Z 633]

[1] 60. Mitteilung über Chalkogenolate. – 59. Mitteilung: M. Dräger u. G. Gattow, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

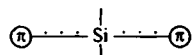
[2] G. Gattow u. U. Gerwarth, Angew. Chem. 77, 132 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 149 (1965); Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 78 (1968).

[3] W. Hempel u. J. Seidel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 2997 (1898).

Nachweis der Durchkonjugation durch ein gesättigtes Silicium-Atom^[1]

Von Ulrich Weidner und Armin Schweig^[*]

Erhebliches Interesse^[2] in der Organosiliciumchemie gilt der Frage, ob sich zwei π -Systeme, die durch ein tetraedrisch koordiniertes Si-Atom getrennt sind, durch dieses Atom hindurch in Konjugation befinden:



Diese Art Konjugation („Durchkonjugation“^[2]) vermochten wir jetzt anhand des Photoelektronen(PE)-Spektrums von Dimethyldivinylsilan (1), $(CH_3)_2Si(CH=CH_2)_2$, nachzuweisen.

Theoretisch kann Durchkonjugation durch Beteiligung eines π -artigen Si-Bindungs-MOs ($Si-C$ -Hyperkonjugation^[3]) wie auch der d_π -AOs ($p_\pi d_\pi$ -Konjugation^[2,4]) am Si-Atom an der π -Konjugation zustandekommen. Besitzt (1) C_{2v} -Symmetrie, so erwarten wir – vorausgesetzt, daß Durchkonjugation ein reales Phänomen ist – drei π -MOs unterschiedlicher Energie: das π_1 (b_1)-HOMO mit je einem Knoten in jeder $Si-C$ -Bindung, das nächst tiefere π_2 (a_2)-MO mit einem Knoten an Si und schließlich das π_3 (b_1)-MO ohne Knoten. π_1 entspricht dem antibindenden π_1 -MO und π_3 dem bindenden π_2 -MO in Trimethylvinylsilan (2)^[5]; neu in (1) und ohne Analogie in (2)^[5] ist das π_2 (a_2)-MO.

π_2 (a_2) ist wenig tiefer als π_1 (b_1) zu erwarten, da die genannten Konjugationsmechanismen des gesättigten Si-Atoms nur geringe Effekte hervorrufen sollten. Nach solchen Überlegungen sollte das erste Signal im PE-Spektrum von (1) anders als bei (2)^[5] nunmehr aus zwei Banden ① und ② bestehen. Abbildung 1 zeigt das Spektrum von (1). Das Intensitätsverhältnis der beiden ersten Signale beträgt 2:3^[6] (das entsprechende Intensitätsverhältnis im Spektrum von (2) ist 1:3^[6]).

[*] Dipl.-Chem. U. Weidner und Prof. Dr. A. Schweig
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
355 Marburg, Biegenstraße 12

Das gedehnte Spektrum (Abb. 1b) läßt deutlich die Aufspaltung des ersten Signals in zwei Banden ① und ② erkennen, die um 0.2 eV auseinanderliegen. Dieser Befund

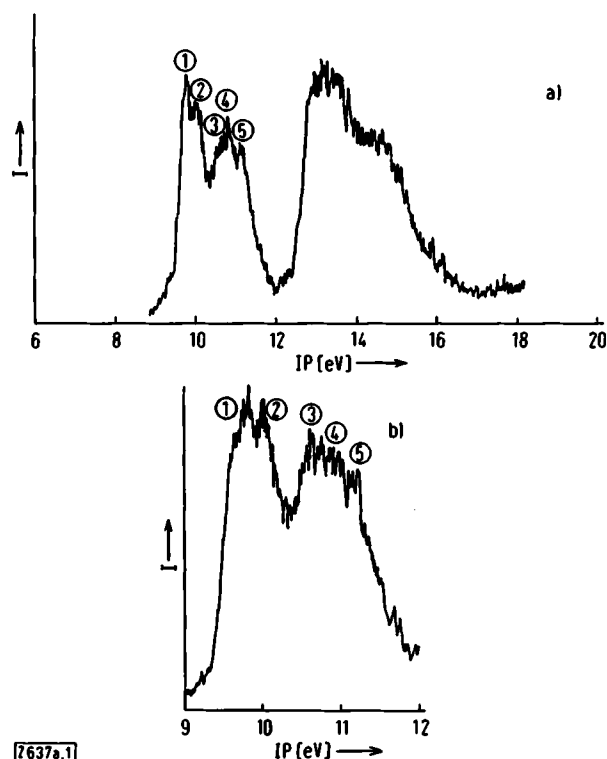


Abb. 1. Photoelektronenspektrum (a) [7] von Dimethyldivinylsilan (1). Das Spektrum (b) zeigt die beiden ersten Signale in gedehntem Maßstab. Die vertikalen Ionisierungspotentiale [in eV], relativen korrigierten [8] Intensitäten und die Zuordnungen (Symmetrien) der Banden ① bis ⑤ sind: ① 9.8/1/ π_1 (b_1); ② 10.0/1.0/ π_2 (a_2); ③ 10.6/1.0/ σ_1 (b_2); ④ 11.0/0.9/ σ_2 (a_1); ⑤ 11.2/1.0/ π_3 (b_1).

demonstriert, daß ein gesättigtes Si-Atom zwischen zwei π -Systemen nicht als Isolator aufgefaßt werden darf.

Eingegangen am 18. Februar 1972 [Z 637a]

[1] 8. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit und dem Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, für die Durchführung von Berechnungen. – 7. Mitteilung: [9].

[2] C. J. Attridge, Organometal. Chem. Rev. A, 5, 323 (1970).

[3] C. Eaborn u. S. H. Parker, J. Chem. Soc. 1954, 939; C. Eaborn, ibid. 1956, 4858; J. Organometal. Chem. 20, 49 (1969); W. Hanstein, H. J. Berwin u. T. G. Traylor, J. Amer. Chem. Soc. 92, 829 (1970); C. G. Pitt, J. Organometal. Chem. 23, C 35 (1970); J. M. Jerkunica u. T. G. Traylor, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6278 (1971); U. Weidner u. A. Schweig, Angew. Chem. 84, 167 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 146 (1972).

[4] E. A. V. Ebsworth in A. G. MacDiarmid: Organometallic Compounds of the Group IV Elements, Vol. 1. Dekker, New York 1968.

[5] U. Weidner u. A. Schweig, Angew. Chem. 84, 167 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 146 (1972); U. Weidner u. A. Schweig, J. Organometal. Chem., im Druck.

[6] Der Intensitätswert 3 des zweiten Signals in den PE-Spektren von (1) und (2) rührt daher, daß außer den bindenden π -MOs (π_3 bei (1) bzw. π_2 bei (2)) zusätzlich jeweils zwei $Si-C$ - σ -MOs ionisiert werden.

[7] Die HeI (584 Å)-Photoelektronenspektren wurden mit dem PS 16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England), aufgenommen.

[8] O. Klemperer: Electron Optics. University Press, Cambridge 1953, S. 414.

[9] U. Weidner u. A. Schweig, J. Organometal. Chem. 37, C 29 (1972).