

Abschätzung der Spirowechselwirkung (Spirokonjugation) in Tetravinylsilan⁽¹⁾

Von Ulrich Weidner und Armin Schweig^[*]

Der Begriff „Spirokonjugation“⁽²⁾ beschreibt die Wechselwirkung zweier zueinander senkrechter π -Systeme, die durch ein tetraedrisches Atom getrennt sind. Ein solches System liegt in Tetravinylsilan (1) vor⁽³⁾. Durch Vergleich der Photoelektronen(PE)-Spektren von (1) und von Dimethyldivinylsilan (2)⁽⁴⁾ konnten wir jetzt die Spirowechselwirkung in (1) nachweisen und ihre Größe abschätzen.

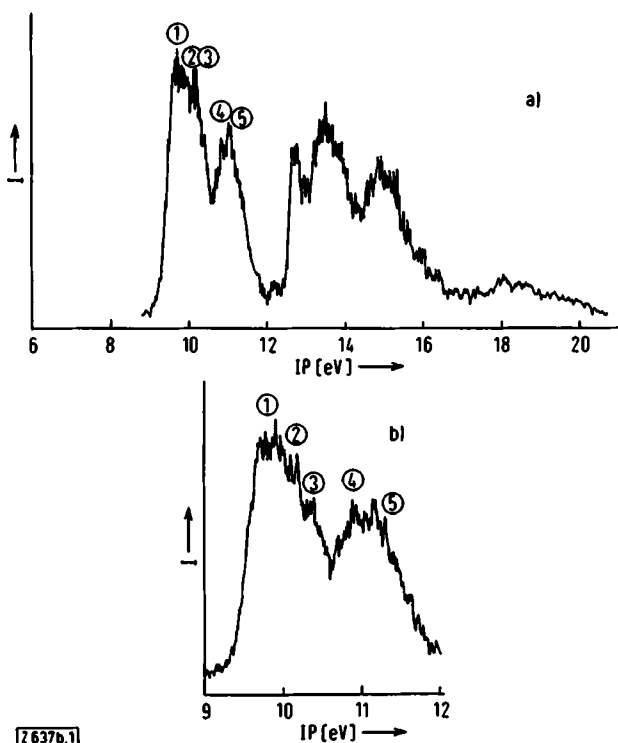


Abb. 1. Photoelektronenspektrum (a) von Tetravinylsilan (1). Das Spektrum (b) zeigt die beiden ersten Signale in gedehntem Maßstab.

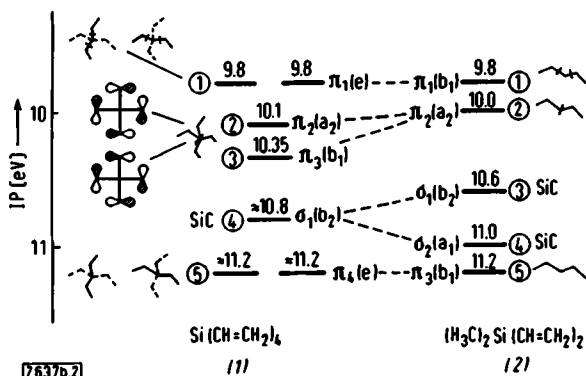


Abb. 2. Vergleich der MO- und Termschemata von Tetravinylsilan (1) (D_{2d} -Symmetrie) und Dimethyldivinylsilan (2) (C_{2v} -Symmetrie). Die spiroantibindenden und spirobindenden Wechselwirkungen in den MOs $\pi_2(a_2)$ und $\pi_3(b_1)$ von (1) sind anhand der mit Blick entlang der S_4 -Achse gezeichneten $2p_x$ -AOs an den vier dem Si-Atom benachbarten C-Atomen veranschaulicht.

Abbildung 1a zeigt das PE-Spektrum⁽⁵⁾ von (1), Abbildung 1b die beiden ersten Signale dieses Spektrums in gedehntem Maßstab. Das Verhältnis der korrigierten⁽⁶⁾ Intensitäten der beiden ersten Signale beträgt 4:3. Das entsprechende Verhältnis bei (2) wird mit 2:3 gemessen⁽⁴⁾. Diese Intensitätsverhältnisse können wir leicht anhand von Abbildung 2 verstehen, welche demonstriert, wie sich Term- und MO-Schemata von (1) aus denjenigen von (2)⁽⁴⁾ ableiten lassen. Den Si—C-antibindenden und -bindenden MOs $\pi_1(b_1)$ bzw. $\pi_3(b_1)$ in (2) entsprechen die entarteten MOs $\pi_1(e)$ bzw. $\pi_4(e)$ in (1). Statt der antisymmetrischen und symmetrischen Si—C-Kombination $\sigma_1(b_2)$ und $\sigma_2(a_1)$ in (2) verbleibt das eine Si—C-MO $\sigma_1(b_2)$ in (1). Das für (2) eindeutig nachgewiesene $\pi_2(a_2)$ -MO spaltet unter Spirowechselwirkung in die beiden spiroantibindenden und spirobindenden MOs $\pi_2(a_2)$ bzw. $\pi_3(b_1)$ in (1) auf. Besonderes Interesse kommt der Größe dieser Aufspaltung zu. Aus Strukturierung und Breite des ersten Signals in Abbildung 1b schätzen wir einen Wert von 0.2 bis 0.3 eV für die Spiroaufspaltung in (1) ab. Unseres Wissens ist dies die erste PE-spektroskopisch gemessene Spiroaufspaltung, insbesondere ist es der erste Nachweis von Spirokonjugation sowohl an einer Nicht-Spiroverbindung als auch an einem Organosilicium-System.

Eingegangen am 21. Februar 1972 [Z 637b]

[1] 9. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, dem Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, für die Durchführung von Berechnungen. – 8. Mitteilung: [4].

[2] H. E. Simmons u. T. Fukunaga, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5208 (1967); R. Hoffmann, A. Imamura u. G. D. Zeiss, *ibid.* 89, 5215 (1967); R. Bosche, A. S. Dreiding u. E. Heilbronner, *ibid.* 92, 123 (1970); A. Tajiri u. T. Nakajima, Tetrahedron 27, 6089 (1971); M. J. Goldstein u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6194 (1971).

[3] Per definitionem (IUPAC: Nomenclature of Organic Chemistry, Sect. A. Butterworths, London 1966) bestehen Spiroverbindungen aus zwei Ringen mit einem gemeinsamen Atom (Spiroatom). Nach dieser Definition ist (1) keine Spiroverbindung. (1) besitzt aber zwei zueinander senkrechte π -Systeme, die durch ein tetraedrisches Atom getrennt sind. Damit erfüllt (1) definitionsgemäß (vgl. [2]) die Voraussetzung zur Spirokonjugation.

[4] U. Weidner u. A. Schweig, Angew. Chem. 84, 550 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 6 (1972).

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

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

Die Photoelektron-Spektren der benzenoiden Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{12}$ ⁽¹⁾

Von Franz Brogli und Edgar Heilbronner^[*]

Während die π -Orbitalenergien insbesondere der kondensierten benzenoiden Kohlenwasserstoffe seit den grundlegenden Arbeiten von Erich Hückel in den dreißiger Jahren immer wieder berechnet worden sind, fehlte bis heute eine experimentelle Verifikation der so für größere Systeme (über 14 C-Atome) erhaltenen Werte. Der Grund liegt darin, daß sich hochaufgelöste Photoelektronen-Spektren solcher Verbindungen wegen des geringen Dampfdrucks nicht mit Spektrometern üblicher Bauart aufnehmen ließen. Neuere Entwicklungen ermöglichen es, auch extrem schwerflüch-

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

[*] Dipl.-Chem. F. Brogli und Prof. Dr. E. Heilbronner
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)