

[186] M. J. Miller, P. G. Mattingly, M. A. Morrison, I. F. Kerwin, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7026.

[187] C. M. Cimarusti, R. B. Sykes, *Med. Res. Rev.* 4 (1984) 1; W. A. Slusarchyk, T. Dejneka, E. M. Gordon, E. R. Weaver, W. M. Koster, *Heterocycles* 21 (1984) 191; C. M. Cimarusti, D. P. Bonner, H. Breuer, H. W. Chang, A. W. Fritz, D. M. Floyd, T. P. Kissick, W. H. Koster, D. Krentsch, F. Massa, R. H. Mueller, J. Pluscic, W. A. Slusarchyk, R. B. Sykes, M. Taylor, E. R. Weaver, *Tetrahedron* 39 (1983) 2577.

[188] E. M. Gordon, M. A. Ondetti, J. Pluscic, C. M. Cimarusti, D. P. Bonner, R. B. Sykes, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6053.

[189] S. R. Woulfe, M. J. Miller, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3293.

[190] A. Andrus, B. Partridge, J. V. Heck, B. G. Christensen, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 911.

[191] J. Blumbach, B. Mencke, B. C. Ross, K. H. Scheunemann, unveröffentlichte Ergebnisse.

[192] J. S. Skotnicki, T. J. Commons, R. W. Rees, J. L. Speth, *J. Antibiot.* 36 (1983) 1201.

[193] G. Teutsch, A. Bonnet, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1561.

[194] K. Yoshioka, T. Miyawaki, S. Kishimoto, T. Matsuo, M. Ochiai, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1427.

[195] J. M. Clark, D. L. Weinberg, S. J. Olsen, D. P. Bonner, R. B. Sykes in [28b], Abstr. No. 139.

[196] Vgl. S. Wolfe, A. L. Demain, S. E. Jensen, D. W. S. Westlake, *Science* 226 (1984) 1386.

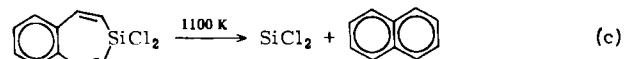
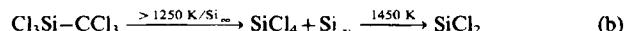
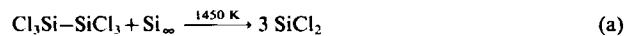
ZUSCHRIFTEN

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

SiCl₂: Photoelektronenspektroskopische Optimierung verschiedener Synthesen**

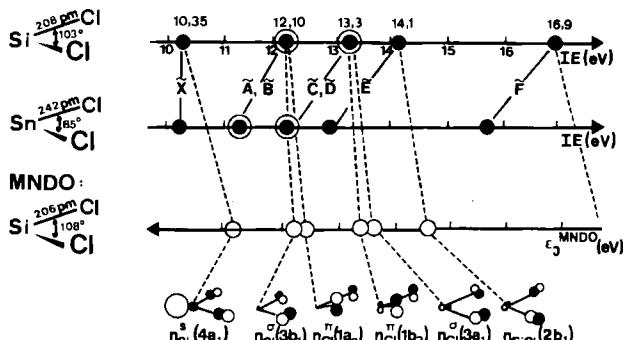
Von Hans Bock*, Bahman Solouki und Günther Maier
Professor Rolf Sammet zum 65. Geburtstag gewidmet

Dihalogensilandiyle (Dihalogensilylene) SiX₂***, die sich als koordinativ ungesättigte Spezies in viele Bindungen zwischen Nichtmetallen einschieben können^[1], sind auf mehreren Wegen zugänglich^[1,2]: Durch Hochtemperaturreaktionen von Siliciumhalogeniden mit Silicium^[1,2a,b] und durch Thermolyse^[1,2c] oder Photolyse^[1] geeigneter organischer Vorläufer. Wir berichten hier über das Photoelektronen(PE)-Spektrum von SiCl₂, das durch Umsetzung von Hexachlorsilinan mit Silicium [Reaktion (a)] gewonnen wurde sowie über die Optimierung der Reaktionen (b) und (c) durch PE-spektroskopische on-line-Gasanalytik^[3].



Das als Standard benötigte, bisher unbekannte PE-Spektrum von SiCl₂ wird bei der einheitlich verlaufenden Um-

setzung (a) registriert; es zeigt zwischen 9 und 17 eV ein Ionisationsmuster aus drei Einzel- und zwei Doppelbanden (vgl. Abb. 1).



Schema 1.

Eine zweifelsfreie Zuordnung gelingt durch Vergleich der Radikalkationen-Zustände \tilde{X} bis \tilde{F} mit denen des iso(valenz)elektronischen SnCl₂^[4] (Schema 1); dabei sind die gegenläufigen Einflüsse verringelter effektiver Kernladung und abnehmenden Bindungswinkels zu berücksichtigen. Die Zuordnung ist in Einklang mit den Ergebnissen einer geometrieeoptimierten MNDO-Berechnung, die die Struktur von SiCl₂ in der Gasphase^[2a] zufriedenstellend wiedergibt (Schema 1). Nach MNDO- und ab-initio-SCF-Rechnungen^[5] trägt das Si-Zentrum von SiCl₂ eine beträchtliche positive Ladung, welche die Einschiebungsreaktionen^[1] in Bindungen zwischen Nichtmetallen erklären würde.

Die Umsetzung von Trichlor(trichlormethyl)silan mit Silicium-Pulver [Reaktion (b)]^[3] ist ein weiteres Beispiel für eine PE-spektroskopisch optimierte Hochtemperaturreaktion (Abb. 1). Folgende Veränderungen der in kurzen Zeitintervallen fortlaufend registrierten PE-Spektren^[3] werden mit steigender Ofentemperatur beobachtet: Oberhalb 1000 K beginnt sich Cl₃Si-CCl₃ zu zersetzen, und bei 1250 K wird das bekannte PE-Spektrum von reinem SiCl₄ aufgenommen. Flüchtige Kohlenstoffchloride sind nicht nachzuweisen (Abb. 1, Mitte); möglicherweise bildet sich an der Si-Oberfläche SiC oder an kühleren Wandstellen polymeres (CCl₂)_n. Bei 1450 K reagiert SiCl₄ mit Si – wie auch durch direkte Umsetzung belegt werden kann – nahezu vollständig zu SiCl₂; dem PE-Spektrum zufolge sind lediglich Spuren von unumgesetztem SiCl₄ und von HCl, das wahrscheinlich durch Oberflächenhydrolyse entstanden ist, vorhanden (Abb. 1, unten).

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. B. Solouki
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. G. Maier
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

[**] Gasphasen-Reaktionen. 49. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Hessen, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 48. Mitteilung: H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* 97 (1985) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 2.

[***] Nach der IUPAC-Regel D-6.12 sind „Silylene“ als Silandiyle zu bezeichnen.

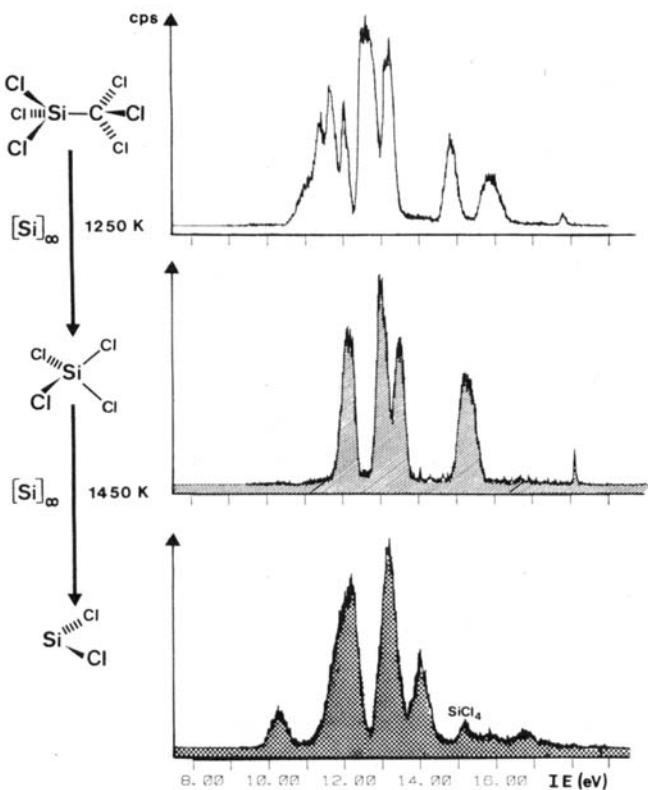


Abb. 1. He(I)PE-Spektren von $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_3$ (300 K, oben) sowie von den Produkten seiner Umsetzung mit elementarem Silicium bei 1250 und 1450 K (schraffiert: SiCl_4 , gerastert: SiCl_2 , Mitte bzw. unten).

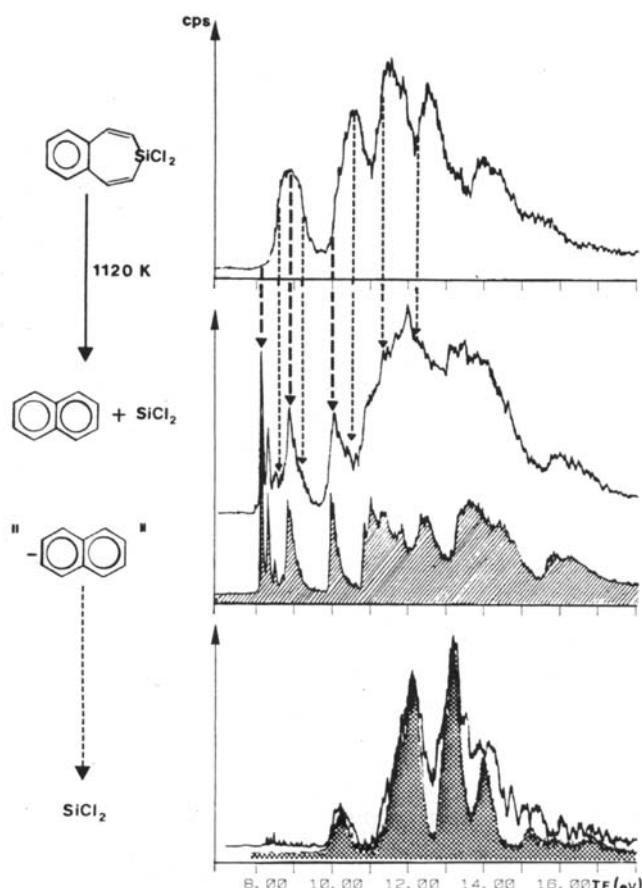


Abb. 2. He(I)PE-Spektren von 3,3-Dichlor-3H-3-benzosilepin bei 350 K (oben) sowie von dem Produktgemisch der Thermolyse bei 1120 K (Mitte; neue Banden ----->; verschwindende Banden - - ->). Digitale Subtraktion des Naphthalin-PE-Spektrums (schraffiert) ergibt das Ionisationsmuster von SiCl_2 (gerastert, unten).

Als weiteren Weg zur Erzeugung von SiCl_2 untersuchten wir die Thermolyse von 3,3-Dichlor-3H-3-benzosilepin [Reaktion (c)], das beim Erhitzen auf 770 K Naphthalin abspaltet^[2c]; SiCl_2 oder Folgeprodukte wurden jedoch nicht nachgewiesen. Die PE-spektroskopisch optimierte thermische Zersetzung ergibt, daß bei 1120 K die prominenten Banden des Benzosilepins weitgehend verschwunden sind; die im niederenergetischen Bereich bei 8.15, 8.90 und 10.0 eV neu auftauchenden Banden (Abb. 2: ----->) lassen sich Naphthalin (Abb. 2; Mitte schraffiert) zuordnen. Wird vom PE-Spektrum des Produktgemisches das PE-Spektrum von Naphthalin digital subtrahiert, so taucht aus dem beträchtlichen Untergrund klar erkennbar das Bandenmuster von SiCl_2 auf (vgl. Abb. 1 und Abb. 2 unten).

Diese Beispiele für SiCl_2 -Darstellungswege, die bezüglich der Reaktionstemperaturen [Reaktionen (a) und (b)] sowie der erforderlichen Auflösung [Reaktion (c)] nahe an den derzeitigen Meßgrenzen liegen, demonstrieren die Vorteile digitaler Aufzeichnung von PE-Spektren in kurzen Zeitintervallen sowie ihrer als „spectra stripping“^[6] bezeichneten Subtraktion. Auch andere Silandiyle sollten sich PE-spektroskopisch nachweisen und ihre Synthese dann analog optimieren lassen.

Eingegangen am 4. September,
ergänzt am 3. Dezember 1984 [Z 981]

- [1] Vgl. hierzu P. P. Gaspar in M. Jones, Jr., R. Moss: *Reactive Intermediates*, Bd. I, Wiley-Interscience, New York 1978, S. 299 ff sowie Bd. II, 1981, S. 335 ff. Zusammenfassung älterer Literatur: W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *Angew. Chem.* 81 (1969) 485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 469.
- [2] Vgl. z. B. a) I. Hargittai, G. Schultz, J. Tremmel, N. D. Kagramanov, A. K. Maltsev, O. M. Nefedow, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2895, zit. Lit.; b) T. P. Fehlner, D. W. Turner, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 754; N. P. C. Westwood, *Chem. Phys. Lett.* 25 (1974) 558; c) L. Birkofe, H. Haddad, H. Zamarlik, *J. Organomet. Chem.* 25 (1970) C 57.
- [3] H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 432. - Die Umsetzungen werden in einem elektronenstoßbeheizten Einlaßsystem (vgl. *Chem. Ber.* 115 (1982) 3748) an einem Hochleistungs-PE-Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200 durchgeführt, das an einen Rechner PDP 11/40 angeschlossen ist. Das Silicium-Pulver ist in Quarzwolle verteilt; der Abstand zwischen Heizzone und Meßkammer beträgt etwa 5 cm. Die Auflösung der mit ${}^2\text{P}_{3/2}(\text{Ar}) = 15.76$ eV geeichten PE-Spektren beträgt 20 meV.
- [4] Vgl. zum Beispiel S. Evans, A. F. Orchard, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 6 (1975) 207; D. H. Harris, M. F. Lappert, J. B. Pedley, G. J. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 945.
- [5] Unterdessen ist von Dr. P. Rosnus, Universität Frankfurt, eine ab-initio-SCF-Rechnung mit insgesamt 74 Gruppen von Orbitalen (Basis 11s/7p + 1d für Si und 11s/7p für Cl) durchgeführt worden, die eine Gesamtenergie von -1207.9059 a.u. und folgende SCF-Eigenwerte ergibt: 10.37 eV (a₁), 12.56 eV (b₁), 12.95 eV (a₂), 13.85 eV (b₁), 14.20 eV (a₁), 14.96 eV (b₂) sowie 18.35 eV (a₁). Die Populationen betragen Si: 13.55 e⁰, Cl: 17.22 e⁰, das Dipolmoment wird zu 1.8 D berechnet.
- [6] Vgl. z. B. J. B. Peel, G. D. Willet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 71 (1975) 1799; M. Binnewies, B. Solouki, H. Bock, R. Becherer, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* 96 (1984) 704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 731.

Das Homothiopyrylium-Ion; Erzeugung und Charakterisierung

Von Kagetoshi Yamamoto, Shoko Yamazaki und Ichiro Murata*

Vor kurzem gelang die Identifizierung einiger Homothiopyrylium-Ionen, die durch Protonierung von 2,7-Di-*tert*-butylthiepinen^[1] und 1-Benzothiepin^[2] erzeugt worden waren. Wir beschreiben nun die Stammverbindung 7. Da

[*] Prof. Dr. I. Murata, Dr. K. Yamamoto, Dipl.-Chem. S. Yamazaki
Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka University, Toyonaka, Osaka 560 (Japan)