

n in (4)	Fp (°C)	Farbe der Lösung in Chloroform	λ_{max} (m μ) [log ϵ] in Chloroform
2	260	orange-gelb	481 [4,68], 295 [4,46] 284 [4,49]
4	> 360 (Zers.)	rotviolett	555 [5,04], 520 [4,68], 437 [3,78], 382 [3,96], 311 [4,43], 293 [4,45], 610 [5,2], 560 [4,7], 472 [4,6]
6 [a]		blau	

[a] Bis jetzt nicht in kristallisiertem Zustand isoliert; Extinktionen geschätzt.

Erwartungsgemäß absorbieren die Kumulene (4) wesentlich langwelliger als die entsprechenden Kumulene (1). Man kann die Nichtplanarität der Phenylringe in (1) dadurch berücksichtigen, daß man in der HMO-Rechnung die Resonanzintegrale für die Bindungen von den Phenylringen zur Kumulenkette reduziert. Die besten Resultate erhält man, wenn man die Resonanzintegrale gleich 0,85 β setzt. In Tabelle 1 wird die nach der HMO-Theorie berechnete (Ausgleichsrechnung) Lage der langwelligsten UV-Banden für die Kumulene (1) bis (4) mit den experimentell gemessenen Werten verglichen. Die Abweichungen halten sich in vernünftigen Grenzen.

Tabelle 1. Vergleich der berechneten und gemessenen Werte (in eV) für die Lage der längstwelligen UV-Banden der Kumulene (1) bis (4).

n	(1)		(2)		(3)		(4)	
	HMO	exp.	HMO	exp.	HMO	exp.	HMO	exp.
2	2,95	2,95	2,52	2,58	3,28		2,64	2,58
4	2,53	2,55	2,24	2,27	2,76	2,75	2,31	2,23
6	2,24	2,22	2,03	2,09	2,41		2,07	2,04

Setzt man allgemein das Resonanzintegral proportional dem Cosinus des Winkels, den die beiden benachbarten π -Orbitale miteinander bilden, dann ergibt sich ein Verdrillungswinkel von ca. 30° für die Phenylringe in den Kumulenen (1). Coates und Sutton^[5] hatten auf Grund von Dipolmomentmessungen am 1,1-Diphenyläthylen ebenfalls auf einen Verdrillungswinkel von 30° geschlossen. Ein ähnliches Resultat ergaben MO-Berechnungen von Simonetta und Carrà^[6] für 1,1-Diaryläthylene.

Auffällig ist, daß die Einführung einer Konjugation zwischen den Phenylringen [Übergang von den Kumulenen (4) zu (2)] sogar zu einer leichten hypsochromen Verschiebung der längstwelligen Bande führt (vgl. Tabelle 1). Dies ist ein im Rahmen der HMO-Theorie nicht zu verstehender Effekt.

Eingegangen am 4. August 1967 [Z 607]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Fischer und cand. chem. W. D. Hell
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

[1] II. Mitteilung über die Wechselwirkung orthogonaler π -Elektronensysteme bei Kumulenen. — I. Mitteilung: H. Fischer u. H. Fischer, Chem. Ber. 100, 755 (1967).

[2] H. Fischer in S. Patai: The Chemistry of the Alkenes. Wiley, London 1964.

[3] R. Kuhn u. H. Krauch, Chem. Ber. 88, 309 (1955); vgl. auch F. Bohlmann u. K. Kieslich, ibid. 88, 1211 (1955).

[4] D. Y. Curtin, R. C. Tuites u. D. H. Dybvig, J. org. Chemistry 25, 155 (1960).

[5] G. E. Coates u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1942, 567.

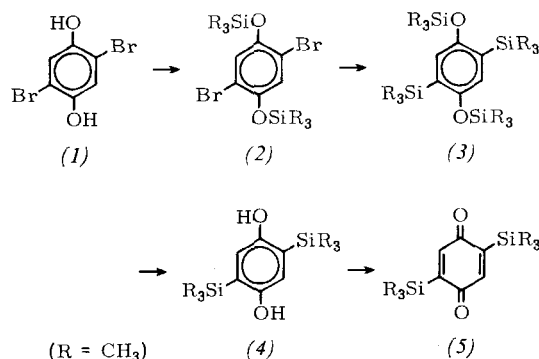
[6] M. Simonetta u. S. Carrà, Tetrahedron 19, S 2, 467 (1962).

Halbstufen-Reduktionspotentiale von 2,5-Bis(trimethylsilyl)- und 2,5-Di(tert.-butyl)-p-benzochinon^[**]

Von H. Bock und H. Alt^[*]

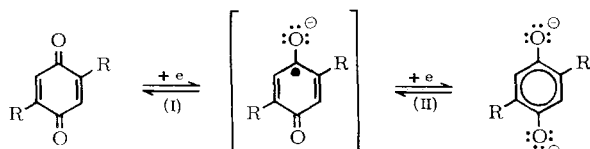
Die Deutung von d-Orbital-Effekten^[1] wird bei Phosphor-Stickstoff-Verbindungen je nach Oxidationsstufe und Koordinationszahl des Phosphors durch freie Elektronenpaare, positive Ladungen oder partielle Doppelbindungen erschwert. Dagegen lassen sich bei Vergleichen zwischen silicium-substituierten π -Elektronensystemen und den entsprechenden Alkyl-Derivaten die d/ π - und d/ π^* -Wechselwirkungen sowie ihre Differenzen mit geeigneten Meßmethoden erfassen^[2]. So lassen sich die Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}$ mit den Eigenwerten der niedrigsten unbesetzten Zustände von π -Elektronensystemen, in die das Elektron bei der Reduktion eingelagert wird, korrelieren^[3]. Die Voraussetzung eines reversiblen Redox-Gleichgewichtes ist für alkylierte p-Benzochinone erfüllt^[4].

Das zum Vergleich mit dem 2,5-Di(tert.-butyl)-Derivat benötigte 2,5-Bis(trimethylsilyl)-p-benzochinon (5) gewannen wir auf folgendem Wege:



(1) wird mit Trimethylchlorsilan/Pyridin in siedendem Toluol in den Bis(trimethylsilyl)äther (2) (Fp = 58–59°C) übergeführt, der mit Natrium/Trimethylchlorsilan in siedendem Toluol zu (3) (Fp = 121°C) reagiert. Spaltung der O-SiR₃-Bindungen mit 4 M Natriummethylat/Methanol bei 20°C liefert nach Neutralisation mit verdünnter Essigsäure (4) (Fp = 183–186°C), das mit Silber(I)-oxid in Benzol bei 20°C zu (5) oxidiert werden kann.

Die im Gegensatz zum gelben 2,5-Di(tert.-butyl)-p-benzochinon ($n \rightarrow \pi^*$: $\nu_m = 21900 \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon_m = 36 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) orangefarbene 2,5-Bis(trimethylsilyl)-Verbindung ($n \rightarrow \pi^*$: $\nu_m = 19900 \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon_m = 25 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) schmilzt bei 188°C und weist zwei NMR-Singulets bei $\tau = 3,24$ und 9,77



R	$E_{1/2}^{(I)}$ (V)	$E_{1/2}^{(II)}$ (V)
H	+0,04	-0,47
C(CH ₃) ₃	-0,15	-0,71
Si(CH ₃) ₃	+0,04	-0,51

im geforderten Verhältnis 2:18 auf. Die Halbstufen-Reduktionspotentiale wurden für beide Stufen (I) und (II) in Acetonitril mit Tetra-(n-butyl)ammonium-jodid als Leitelektrolyten gegen die konstante^[5] Quecksilber-Anode gemessen. Die tabellierten Ergebnisse zeigen, daß die silicium-substituierten Chinone und Semichinone höhere Oxidationspotentiale besitzen als die Alkyl-Verbindungen, d.h. stärkere Elektronen-Akzeptoren sind. Dieses bei Annahme ausschließlich induktiver Effekte ($+I_{SiR_3} > +I_{CR_3}$)^[6] unerklärliche Verhalten spricht für eine zusätzliche d/π^* -Wechselwirkung zwischen leeren 3d-Zuständen des Siliciums und den niedrigsten unbesetzten oder einfach besetzten Molekül-Orbitalen des p -Benzochinon- π -Systems.

Ein derartiges bereits mehrfach postuliertes^[7] Modell für die Si/C_{sp^2} -Bindung, das neben einem $\delta^+Si \rightarrow C^{\delta-}$ induktiv polarisiertem σ -Gerüst eine konjugative $Si_d \leftarrow C_{\pi}$ -Elektronen-Rückgabe vorsieht, ist mit den Ergebnissen weiterer polarographischer Messungen an Silyl- und Alkylbutadienen, -styrolen, -naphthalinen und -phenylketonen^[2] im Einklang.

Eingegangen am 24. Juli 1967 [Z 591a]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. H. Alt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[**] I. Mitteilung über d-Orbital-Effekte in silicium-substituierten π -Elektronensystemen.

[1] Vgl. H. Bock, *Chimia* 21, 35 (1967).

[2] H. Bock, H. Alt, U. Krynitz u. H. Seidl, unveröffentlicht.

[3] Vgl. A. Streitwieser jr.: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. Wiley, New York 1961, S. 173f.

[4] M. E. Peover, *J. chem. Soc. (London)* 1962, 4540.

[5] P. H. Given u. M. E. Peover, *J. chem. Soc. (London)* 1959, 1602.

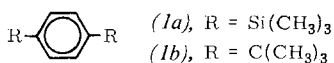
[6] H. Bock und H. Alt, III. Mitteilung über d-Orbital-Effekte in silicium-substituierten π -Elektronensystemen, *Angew. Chem.* 79, 934 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, Nr. 11 (1967).

[7] Vgl. z.B. M. D. Curtis u. A. C. Allred, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2554 (1965).

UV- und ESR-Untersuchungen an 1,4-Bis-(trimethylsilyl)- und 1,4-Dialkyl-benzolen^[**]

Von H. Alt, H. Bock, F. Gerson und J. Heinzer^[*]

Im UV-Spektrum des 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzols (1a) ist – verglichen mit dem UV-Spektrum des 1,4-Di(tert.-butyl)-Derivates (1b) – vor allem die in der Substituentenachse polarisierte 1L_a -Bande (${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$) bathochrom verschoben und erheblich intensiviert.



	1L_b		1L_a	
	ν_m (cm ⁻¹)	ϵ_m (l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	ν_m (cm ⁻¹)	ϵ_m (l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
1a)	36250	390		
	37050	480	43500	14700 (Schulter)
	37900	460	44250	16850
	38750	340		
1b)	36900	310		
	38000	340	45850	8850
	39050	240	46950	9400
	40000	160		

Der Unterschied in den 1L_a -Anregungsenergien beträgt 2700 cm⁻¹ = 7,7 kcal/mol und läßt sich bei Vernachlässigung unterschiedlicher induktiver Effekte als Differenz zwischen d/π^* - und d/π -Wechselwirkungen in (1a) interpretieren.

Elektronenspinresonanz-Messungen an Radikalanionen erlauben allgemein^[1] Rückschlüsse auf die unbesetzten nicht-

bindenden oder antibindenden Zustände der zugrundeliegenden neutralen Moleküle und damit über die elektronischen Effekte von Substituenten. Aus einem Vergleich der ESR-Spektren von silyl- und alkyl-substituierten Benzol-^[2] und Biphenyl-Radikalanionen^[3] wurde so auf eine der induktiven Polarisierung $\delta^+Si \rightarrow C^{\delta-}$ entgegenwirkende $Si_d \leftarrow C_{\pi}$ -Elektronen-Rückgabe^[4] geschlossen. Im Falle des 1,4-Bis-(trimethylsilyl)benzols (1a) sollte sich ein derartiger (–M)-Effekt von R_3Si -Gruppen, der bereits durch die Unterschiede in den Elektronenspektren von (1a) und (1b) nahegelegt wird, im Monoanion (2a) ESR-spektroskopisch nachweisen lassen. Während bei Biphenyl-Derivaten^[3] Verdrillungseffekte eine Deutung erschweren und bei monosubstituierten Benzolen^[2] die Aufspaltung der zunächst entarteten, antibindenden e_{2u} -Orbitale ψ_s und ψ_{as} möglicherweise zu gering ist, um eine beträchtliche schwingungsinduzierte Beimischung des jeweils energiereicheren Zustandes auszuschließen, sind 1,4-disubstituierte Benzolderivate planar und weisen zudem eine viel größere Energiedifferenz zwischen ψ_s - und ψ_{as} -Orbitalen auf^[5]. Durch eine Beteiligung unbesetzter Si -3d-Zustände am π -System des Benzol-Radikalanions sollte das Molekül-Orbital ψ_s , welches das ungepaarte Elektron aufnimmt, infolgedessen stark abgesenkt und damit zugleich die Radikalstabilität erhöht werden. Erwartungsgemäß zeigt eine Lösung von 1,4-Di(tert.butyl)benzol (1b) in Kalium/1,2-Dimethoxyäthan bei –70 °C nur das ESR-Signal des solvatisierten Elektrons, während das ESR-Spektrum des 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol-Radikalanions (2a) (Abb. 1) bis oberhalb 0 °C zu beobachten ist.

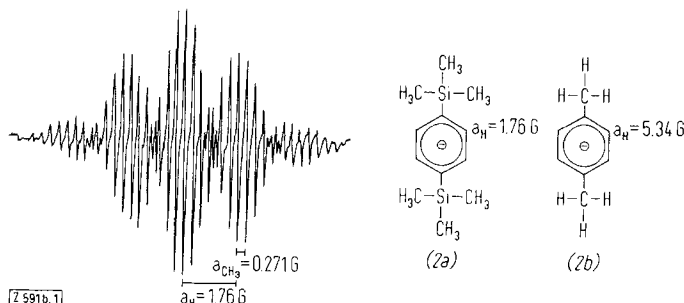


Abb. 1. ESR-Spektrum von 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol, gemessen in Kalium/1,2-Dimethoxyäthan bei –70 °C. Kopplungskonstanten der Ringprotonen von 1,4-Disilyl- und 1,4-Dialkyl-benzolen.

Wie dem einfachen 5-Gruppen-Spektrum zu entnehmen ist, betragen die Kopplungskonstanten der vier äquivalenten Kernprotonen von (2a) 1,76 Gauß, die des als Bezugssubstanz gewählten p -Xylol-Radikalanions (2b)^[6] dagegen 5,34 Gauß. Diese Werte lassen sich unter Verwendung der McConnell-Gleichung $a_H = Q \cdot \rho_H$ mit einem Q -Wert von 21,2 Gauß und den Hückel-Spindichten (c_{ju})² von $1/12$ bzw. $1/4$ quantitativ reproduzieren, wodurch die für (2a) aufgrund des (–M)-Effektes der R_3Si -Gruppe zu fordernde Besetzung von ψ_s und die für (2b) aufgrund des (+I)-Effektes der H_3C -Gruppe zu fordernde Besetzung von ψ_{as} bewiesen wird (Abb. 2). Die damit für das Radikalanion (2a) belegte d/π^* -

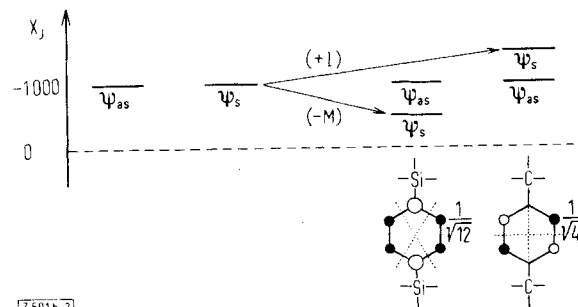


Abb. 2. MO-Schema für induktive und mesomere Substituenten-Effekte auf die antibindenden Molekülorbitale (e_{2u}) 1,4-disubstituierter Benzole. Hückel-Koeffizienten c_{2j} des symmetrischen (s) und des antisymmetrischen (as) Molekülorbitals.