

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<sup>[5]</sup> 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 ( $+I_{SiR_3} > +I_{CR_3}$ )<sup>[6]</sup> unerklärliche Verhalten spricht für eine zusätzliche  $d/\pi^*$ -Wechselwirkung zwischen leeren 3d-Zuständen des Siliciums und den niedrigsten unbesetzten oder einfach besetzten Molekül-Orbitalen des  $p$ -Benzochinon- $\pi$ -Systems.

Ein derartiges bereits mehrfach postuliertes<sup>[7]</sup> Modell für die  $Si/C_{sp^2}$ -Bindung, das neben einem  $\delta^+Si \rightarrow C^{\delta-}$  induktiv polarisiertem  $\sigma$ -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<sup>[2]</sup> 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  $\pi$ -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.

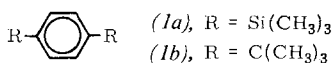
[6] H. Bock und H. Alt, III. Mitteilung über d-Orbital-Effekte in silicium-substituierten  $\pi$ -Elektronensystemen, *Angew. Chem.* 79, 934 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, Nr. 11 (1967).

[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<sup>[\*\*]</sup>

Von H. Alt, H. Bock, F. Gerson und J. Heinzer<sup>[\*]</sup>

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.



	$^1L_b$		$^1L_a$	
	$\nu_m$ (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon_m$ (l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )	$\nu_m$ (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon_m$ (l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )
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<sup>-1</sup> = 7,7 kcal/mol und läßt sich bei Vernachlässigung unterschiedlicher induktiver Effekte als Differenz zwischen  $d/\pi^*$ - und  $d/\pi$ -Wechselwirkungen in (1a) interpretieren.

Elektronenspinresonanz-Messungen an Radikalanionen erlauben allgemein<sup>[1]</sup> 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-<sup>[2]</sup> und Biphenyl-Radikalanionen<sup>[3]</sup> wurde so auf eine der induktiven Polarisierung  $\delta^+Si \rightarrow C^{\delta-}$  entgegenwirkende  $Si_d \leftarrow C_{\pi}$ -Elektronen-Rückgabe<sup>[4]</sup> 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<sup>[3]</sup> Verdrillungseffekte eine Deutung erschweren und bei monosubstituierten Benzolen<sup>[2]</sup> die Aufspaltung der zunächst entarteten, antibindenden  $e_{2u}$ -Orbitale  $\psi_s$  und  $\psi_{as}$  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  $\psi_s$ - und  $\psi_{as}$ -Orbitalen auf<sup>[5]</sup>. Durch eine Beteiligung unbesetzter  $Si$ -3d-Zustände am  $\pi$ -System des Benzol-Radikalanions sollte das Molekül-Orbital  $\psi_s$ , 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.

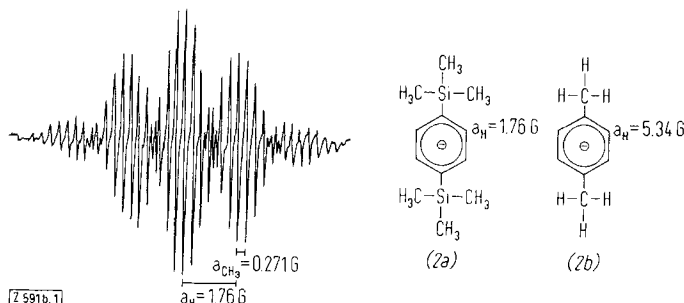


Abb. 1. ESR-Spektrum von 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol, gemessen in Kalium/1,2-Dimethoxyäthan bei –70 °C. Kopplungskonstanten der Ringprotonen von 1,4-Disilyl- und 1,4-Dialkyl-benzolen.

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)<sup>[6]</sup> 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 ( $c_{Hu}$ )<sup>2</sup> von  $1/12$  bzw.  $1/4$  quantitativ reproduzieren, wodurch die für (2a) aufgrund des (–M)-Effektes der  $R_3Si$ -Gruppe zu fordernde Besetzung von  $\psi_s$  und die für (2b) aufgrund des (+I)-Effektes der  $H_3C$ -Gruppe zu fordernde Besetzung von  $\psi_{as}$  bewiesen wird (Abb. 2). Die damit für das Radikalanion (2a) belegte  $d/\pi^*$ -

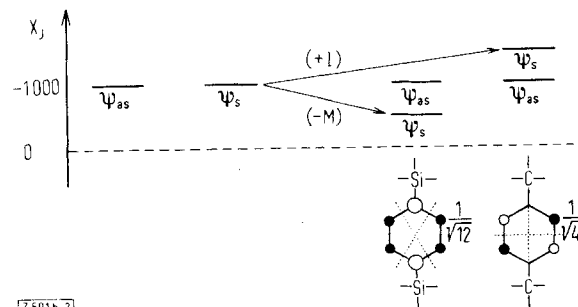


Abb. 2. MO-Schema für induktive und mesomere Substituenten-Effekte auf die antibindenden Molekülorbitale ( $e_{2u}$ ) 1,4-disubstituierter Benzole. Hückel-Koeffizienten  $c_{2s}$  des symmetrischen (s) und des antisymmetrischen (as) Molekülorbitals.

Aufspaltung läßt sich (trotz unterschiedlicher Elektronen-Wechselwirkung) aufgrund der Elektronenspektren auch für das neutrale 1,4-Bis(trimethylsilyl)-benzol (1a) folgern.

Die experimentelle Bestätigung einer d/π-Wechselwirkung im 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol stößt dagegen auf Schwierigkeiten. Versuche, die relativen Ionisationspotentiale von (1a) und (1b) näherungsweise aus der längerwelligen Bande der Charge-Transfer-Komplexe mit Tetracyanäthylen zu bestimmen, scheiterten daran, daß sich diese mit der kürzerwelligen CT-Bande jeweils zu einer einzigen Absorption großer Halbwertsbreite überlagert. Ein Nachweis der (–M)-Effekte von R<sub>3</sub>Si-Gruppen im Grundzustand ist jedoch an CT-Komplexen von mono- oder disubstituierten Benzolen sowie von Naphthalinderivaten möglich [7].

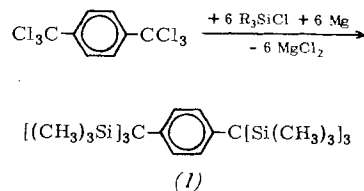
Eingegangen am 24. Juli 1967 [Z 591b]

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

Priv.-Doz. Dr. F. Gerson und Dipl.-Chem. J. Heinzer  
Laboratorium für Organische Chemie der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
Zürich 6 (Schweiz), Universitätsstraße 6

[\*\*] II. Mitteilung über d-Orbital-Effekte in silicium-substituierten π-Elektronensystemen. – I. Mitteilung: H. Bock u. H. Alt, Angew. Chem. 79, 932 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 11 (1967).

[1] A. Carrington, Quart. Rev. 17, 67 (1963).



**Arbeitsvorschrift:** 0,2 mol α,α,α',α'-Hexachlor-p-xylol werden langsam zu je 2,4 mol Trimethylchlorsilan und Magnesium (100 % Überschuß) in Tetrahydrofuran getropft.

Nach Abklingen der stark exothermen (!) Reaktion wird noch 2 Tage unter Rückfluß erhitzt, mit 1 N HCl vorsichtig hydrolysiert, die Ätherphase eingengt, an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Aktivitätsstufe I) mit Benzol chromatographiert und das aus Isobutanol umkristallisierte Rohprodukt durch Sublimation gereinigt; Ausbeute 3 %. Analog lassen sich aus dem Tetrabrom-Derivat 2 % des α,α,α',α'-Tetrakis(trimethylsilyl)-p-xylols (2) gewinnen.

Die Strukturen der bisher unbekannten Verbindungen (1) und (2) folgen aus Molekulargewichtsbestimmungen und den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren [(1): Singulets im Verhältnis 4:54 bei τ = 2,85 und 9,79; (2): Singulets im Verhältnis 4:2:36 bei τ = 3,27, 8,65 und 10,05; Tetramethylsilan als innerer Standard]. Die nach Kalottenmodellen nahezu kugelförmige Verbindung (1) sublimiert ab 280 °C und verflüssigt sich im geschlossenen Rohr erst bei 332 °C, während das Tetrakis(trimethylsilyl)-Derivat (2) bereits bei 125 °C schmilzt.

	p-R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -R							
	(4), R = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		(3), R = CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		(2), R = CH[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]		(1), R = C[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	
	ν <sub>max</sub> (cm <sup>-1</sup> )	ε [a]	ν <sub>max</sub> (cm <sup>-1</sup> )	ε [a]	ν <sub>max</sub> (cm <sup>-1</sup> )	ε [a]	ν <sub>max</sub> (cm <sup>-1</sup> )	ε [a]
<sup>1</sup> L <sub>b</sub>	36900	310	34950	725	34300	720	34600	640
	38000	340	35800	765	35600	960	35750	1050
	39050	240	36100	800	36200	810		
	40000	160	36950	635				
<sup>1</sup> L <sub>a</sub>	45850	8850	42800	16150	41600	21600	40300	27500
	46950	9400						
<sup>1</sup> B	> 50000		(49250) [b]	(48700)	49400	63800	48100	37150
			50250	54500				

[a] In n-Hexan. Molare Extinktion ε in [l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]. [b] Schulter.

[2] J. A. Bedford, J. R. Bolton, A. Carrington u. R. H. Prince, Trans. Faraday Soc. 59, 53 (1963).

[3] M. D. Curtis u. A. C. Allred, J. Amer. chem. Soc. 87, 2554 (1965).

[4] Vgl. Mitteilung I [\*\*].

[5] E. de Boer u. J. P. Colpa, J. phys. Chem. 71, 21 (1967).

[6] T. R. Tuttle u. S. I. Weissman, J. Amer. chem. Soc. 80, 5342 (1958).

[7] H. Bock u. H. Alt, unveröffentlicht.

## Substituenteneffekte β-ständiger R<sub>3</sub>Si-Gruppen in Bis-, Tetrakis- und Hexakis(trimethylsilyl)-p-xylole [\*\*]

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

Durch Vergleich der UV- und ESR-Spektren von R<sub>3</sub>Si- und R<sub>3</sub>C-substituierten Benzolen [1] läßt sich eine Wechselwirkung zwischen unbesetzten Si-3d-Orbitalen und antbindenden Zuständen von benachbarten π-Elektronensystemen nachweisen. Für die Substituenten R<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>- und R<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>- [2] bleibt zu klären, ob der R<sub>3</sub>Si-Rest trotz der isolierenden Wirkung der CH<sub>2</sub>-Gruppe vorwiegend einen (–M)-Effekt ausüben kann oder ebenfalls induktiv wirkt.

Als Modellsubstanzen wurden α,α'-Poly(trimethylsilyl)-p-xylole gewählt, da sich in diese zur Verstärkung der gesuchten Effekte bis zu sechs R<sub>3</sub>Si-Gruppen in β-Stellung zum aromatischen System durch in-situ-Grignard-Reaktion [3] einführen lassen:

Die Absorptionsbanden der α,α'-Poly(trimethylsilyl)-p-xylole (1), (2) und (3) [4] liegen – wie ein Vergleich mit der Hexamethyl-Verbindung (4) [1] zeigt – unerwartet langwellig (Tabelle).

Nach PPP-Rechnungen werden zwar durch simulierte positiv-induktive Störungen an den Zentren 1 und 4 des Benzolringes die Anregungsenergien für die <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-, <sup>1</sup>L<sub>a</sub>- und <sup>1</sup>B<sub>a,b</sub>-Übergänge

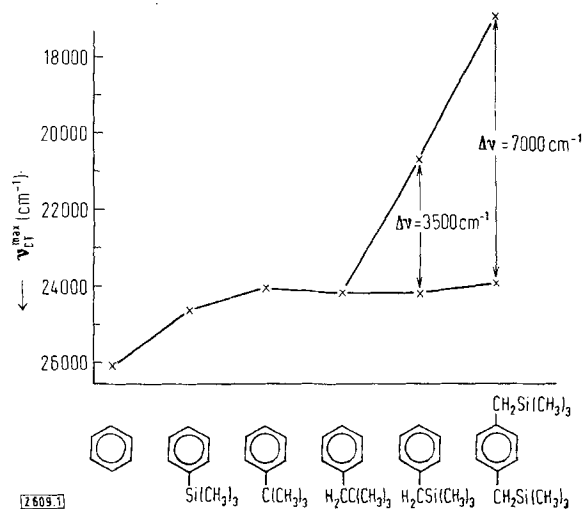


Abb. 1. Charge-Transfer-Maxima der TCNE-Komplexe von Alkyl-, Silyl- und Silylalkylbenzolen.