

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 ($+ISiR_3 > +IC_2R_3$)^[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 postulierte^[7] Modell für die Si/C_{sp²}-Bindung, das neben einem $\delta^+Si \rightarrow C\delta^-$ induktiv polarisiertem σ -Gerüst eine konjugative $Si \leftarrow C_{\pi}$ -Elektronen-Rückgabe vorsieht, ist mit den Ergebnissen weiterer polarographischer Messungen an Silyl- und Alkybutadienen, -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. Krynnitz 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.

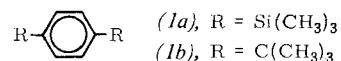
[6] H. Bock und H. Alt, III. Mitteilung über d-Orbital-Effekte in silicium-substituierten π -Elektronensystemen, Angew. Chem. 79, 934 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 11 (1967).

[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	43500	14700 (Schulter)
	37050	480		
	37900	460	44250	16850
	38750	340		
1b)	36900	310	45850	8850
	38000	340		
	39050	240	46950	9400
	40000	160		

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

Elektronenspinresonanz-Messungen an Radikalionen 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 $Si \leftarrow C_{\pi}$ -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] Verdrehungseffekte 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 energiereicherem 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.

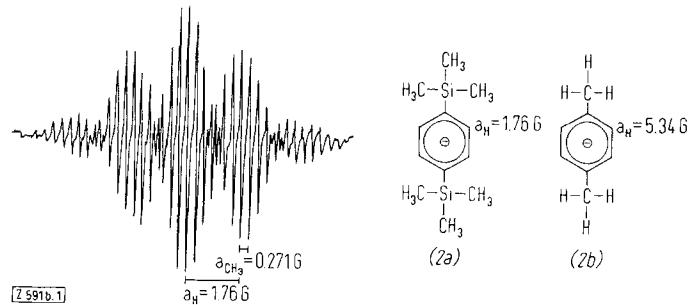


Abb. 1. ESR-Spektrum von 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol, gemessen in Kalium/1,2-Dimethoxyäthan bei -70°C . Kopplungskonstanten der Ringprotonen von 1,4-Disisyl- und 1,4-Dialkyl-benzolen.

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*-Xylo-Radikalanions (2b)^[6] dagegen 5,34 Gauß. Diese Werte lassen sich unter Verwendung der McConnell-Gleichung $\alpha_H = Q \cdot \rho_H$ mit einem Q-Wert von 21,2 Gauß und den Hückel-Spindichten ($c_{J,u}$)² von $1/12$ bzw. $1/4$ quantitativ reproduzieren, wodurch die für (2a) aufgrund des ($-M$)-Effektes der R_3Si -Gruppe zufordernde Besetzung von ψ_s und die für (2b) aufgrund des (+I)-Effektes der H_3C -Gruppe zufordernde Besetzung von ψ_{as} bewiesen wird (Abb. 2). Die damit für das Radikalion (2a) belegte d/π^* -

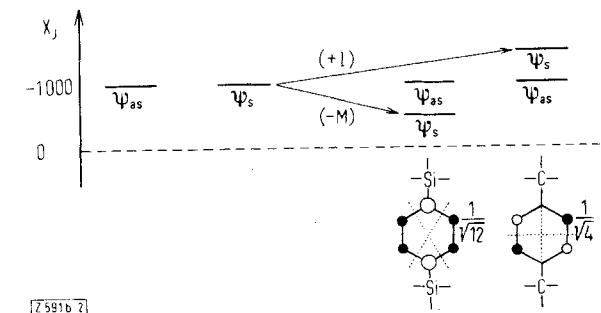


Abb. 2. MO-Schema für induktive und mesomere Substituenten-Effekte auf die antibindenden Molekülorbitale (e_{2u}) 1,4-disubstituierter Benzole. Hückel-Koeffizienten $c_{J,u}$ des symmetrischen (s) und des anti-symmetrischen (as) Molekülorbitals.

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_3Si -Gruppen im Grundzustand ist jedoch an CT-Komplexen von mono- oder disubstituierten Benzolen sowie von Naphthalinderivaten möglich^[7].

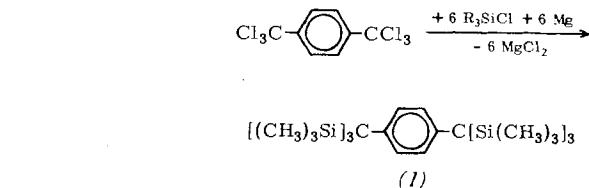
Eingegangen am 24. Juli 1967 [Z 591b]

[*] 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 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -Hexachlor-p-xylo 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 eingeengt, an Al_2O_3 (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 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrakis(trimethylsilyl)-p-xylo (2) gewinnen.

Die Strukturen der bisher unbekannten Verbindungen (1) und (2) folgen aus Molekulargewichtsbestimmungen und den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren [(1): Singulets im Verhältnis 4:5:4 bei $\tau = 2,85$ und 9,79; (2): Singulets im Verhältnis 4:2:3:6 bei $\tau = 3,27$, 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.

	<i>p-R-C₆H₄-R</i>											
	(4), R = C(CH ₃) ₃	v _{max} (cm ⁻¹)	ε [a]	(3), R = CH ₂ Si(CH ₃) ₃	v _{max} (cm ⁻¹)	ε [a]	(2), R = CH[Si(CH ₃) ₃]	v _{max} (cm ⁻¹)	ε [a]	(1), R = C[Si(CH ₃) ₃] ₂	v _{max} (cm ⁻¹)	ε [a]
¹ L _b	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								
¹ L _a	45850	8850	42800	16150	41600	21600	40300	27500				
	46950	9400										
¹ B	>50000			(49250) [b]	(48700)	49400	63800	48100	37150			
				50250	54500							

[a] In n-Hexan. Molare Extinktion ε in [l·mol⁻¹·cm⁻¹]. [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. Allread*, J. Amer. chem. Soc. 87, 2554 (1965).
[4] Vgl. Mitteilung I [**].
[5] *E. de Boer u. J. P. Colpa*, J. physic. 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_3Si -Gruppen in Bis-, Tetrakis- und Hexakis(trimethylsilyl)-p-xylorenen [**]

Von *H. Bock und H. Alt* [^{1*}]

Durch Vergleich der UV- und ESR-Spektren von R_3Si - und R_3C -substituierten Benzolen^[11] läßt sich eine Wechselwirkung zwischen unbesetzten Si-3d-Orbitalen und antibindenden Zuständen von benachbarten π -Elektronensystemen nachweisen. Für die Substituenten R_3Si-CH_2- und R_3C-CH_2- ^[12] bleibt zu klären, ob der R_3Si -Rest trotz der isolierenden Wirkung der CH_2 -Gruppe vorwiegend einen ($-M$)-Effekt ausüben kann oder ebenfalls induktiv wirkt.

Als Modellsubstanzen wurden α,α' -Poly(trimethylsilyl)-p-xyloren gewählt, da sich in diese zur Verstärkung der gesuchten Effekte bis zu sechs R_3Si -Gruppen in β-Stellung zum aromatischen System durch in-situ-Grignard-Reaktion^[3] einführen lassen:

Die Absorptionsbanden der α,α' -Poly(trimethylsilyl)-p-xyloren (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 ¹L_b-₁L_a- und ¹B_{a,b}-Übergänge

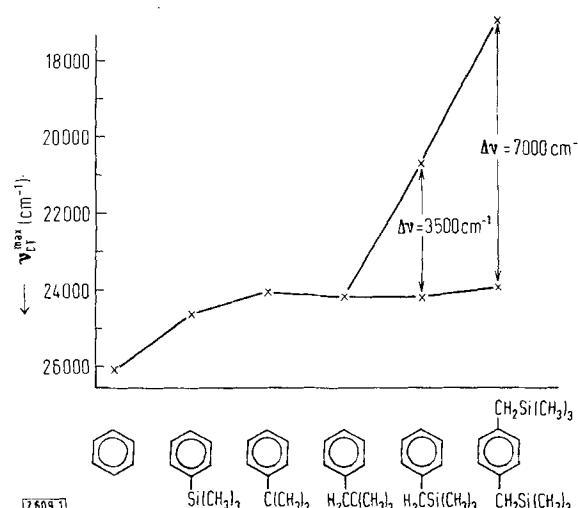


Abb. 1. Charge-Transfer-Maxima der TCNE-Komplexe von Alkyl- und Silylalkylbenzolen.