

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  $d/\pi$ -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<sup>[7]</sup>.

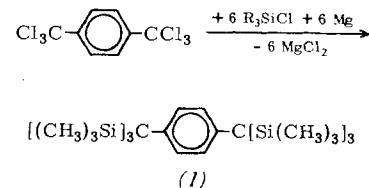
Eingegangen am 24. Juli 1967 [Z 591b]

[\*] 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  $\pi$ -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 (1) Reaktion wird noch 2 Tage unter Rückfluß erhitzt, mit 1 N HCl vorsichtig hydrolysiert, die Ätherphase eingeengt, an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (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</i> -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>				
	$\nu_{\text{max}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\varepsilon$ [a]	$\nu_{\text{max}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\varepsilon$ [a]	$\nu_{\text{max}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\varepsilon$ [a]	$\nu_{\text{max}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\varepsilon$ [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  $\varepsilon$  in [l<sup>-1</sup>·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. 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 $\beta$ -ständiger $R_3Si$ -Gruppen in Bis-, Tetrakis- und Hexakis(trimethylsilyl)-*p*-xylolen [\*\*]

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

Durch Vergleich der UV- und ESR-Spektren von  $R_3Si$ - und  $R_3C$ -substituierten Benzolen<sup>[11]</sup> läßt sich eine Wechselwirkung zwischen unbesetzten Si-3d-Orbitalen und antibindenden Zuständen von benachbarten  $\pi$ -Elektronensystemen nachweisen. Für die Substituenten  $R_3Si-CH_2-$  und  $R_3C-CH_2-$ <sup>[12]</sup> 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  $\alpha,\alpha'$ -Poly(trimethylsilyl)-*p*-xylo gewählt, da sich in diese zur Verstärkung der gesuchten Effekte bis zu sechs  $R_3Si$ -Gruppen in  $\beta$ -Stellung zum aromatischen System durch in-situ-Grignard-Reaktion<sup>[3]</sup> einführen lassen:

Die Absorptionsbanden der  $\alpha,\alpha'$ -Poly(trimethylsilyl)-*p*-xylole (1), (2) und (3)<sup>[4]</sup> liegen — wie ein Vergleich mit der Hexamethyl-Verbindung (4)<sup>[1]</sup> 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

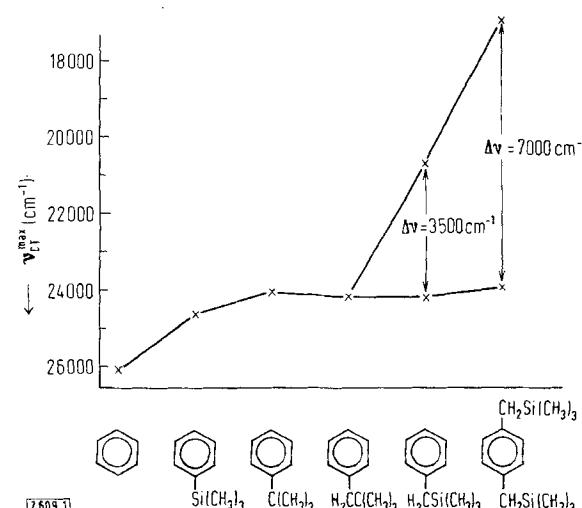


Abb. 1. Charge-Transfer-Maxima der TCNE-Komplexe von Alkyl- und Silylalkylbenzenen.

allgemein erniedrigt, doch würden die aus der Tabelle zu entnehmenden bathochromen Verschiebungen, die im Falle der  ${}^1\text{L}_\text{a}$ -Bandenmaxima bis zu  $6650\text{ cm}^{-1} = 19\text{ kcal/mol}$  betragen, beim Fehlen konjugativer Wechselwirkungen einem beachtlichen (+I)-Effekt  $\beta$ -ständiger  $\text{R}_3\text{Si}$ -Gruppen entsprechen. Daß dies tatsächlich zutrifft, wird durch die Charge-Transfer-Maxima  $\nu_{\text{CT}}^{\text{max}}$  der Tetracyanoäthylen(TCNE)-Komplexe von Alkyl-, Silyl- und Silylalkylbenzolen (Abb. 1) belegt, die bei gleichem Akzeptor, annähernd konstantem Gleichgewichtsabstand der Komplexpartner sowie hohem Ionisationspotential des Donators mit den Energien der obersten bindenden Zustände des Donators korreliert werden können<sup>[5]</sup>.

Wie ersichtlich absorbiert der TCNE-Komplex des Trimethylsilylbenzols kürzerwellig als der des tert.-Butylbenzols, ein Befund, der sich auf eine dem (+I)-Effekt der  $\text{R}_3\text{Si}$ -Gruppe entgegengesetzte  $\text{d}/\pi$ -Wechselwirkung<sup>[1,6]</sup> zurückführen läßt. Ersetzt man dagegen den  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Rest im Neopentylbenzol gegen die  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe, so wird die längerwellige der beiden CT-Banden<sup>[7]</sup> derartig stark bathochrom verschoben, daß im Gegensatz zu allen anderen Monoalkylbenzolen im Benzyltrimethylsilan/TCNE-Komplex zwei deutlich voneinander abgesetzte CT-Maxima zu beobachten sind. Dieses CT-Dublett beruht auf der beträchtlichen Aufspaltung der beim Benzol entarteten  $\text{e}_{1g}$ -Molekülorbitale  $\psi_1$  und  $\psi_{3g}$  durch den Rest  $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  und beweist den aufgrund der Elektronenspektren postulierten beachtlichen (+I)-Effekt  $\beta$ -ständiger  $\text{R}_3\text{Si}$ -Gruppen. Im Bis(trimethylsilyl)-*p*-xylol (3) steigt bei weitgehend lagekonstanter Bande II ( $\text{c}_{\text{as},1} = \text{c}_{\text{as},4} = 0$ ) der Abstand  $\Delta\nu$  zur Bande I auf den doppelten Betrag. Diese Additivität der Störungen spricht im Rahmen der HMO-Theorie für eine ausschließlich induktive Beeinflussung des Grundzustandes durch  $\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}_2$ -Substituenten, bei denen die  $\text{R}_3\text{Si}$ -Gruppe durch ein tetraedrisches C-Atom vom  $\pi$ -Elektronensystem isoliert ist.

In Aromaten, in denen eine  $\text{R}_3\text{Si}$ -Gruppe direkt an einem Ring-C-Atom steht, sollte daher eine induktive Polarisierung  $\delta^+\text{Si}-\text{C}^{\delta-}$  die Anregungsenergie der CT-Bande I ebenfalls stark erniedrigen. Tatsächlich liegt die CT-Bande<sup>[7]</sup> von Trimethylsilylbenzol jedoch kürzerwellig als die anderer Monoalkylbenzole, woraus wiederum auf eine erhebliche konjugative  $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ -Elektronenrückgabe<sup>[1,6]</sup> in der  $\text{Si}/\text{C}_{\text{sp}^2}$ -Bindung zu schließen ist.

Eingegangen am 3. August 1967 [Z 609]

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

[\*\*] III. Mitteilung über d-Orbital-Effekte in silicium-substituierten  $\pi$ -Elektronensystemen. — II. Mitteilung: [1].

[1] H. Alt, H. Bock, F. Gerson u. J. Heinzer, Angew. Chem. 79, 933 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 11 (1967).

[2] Bezuglich der unterschiedlichen Substituenten-Effekte vgl. z.B. C. Eaborn: Organosilicon Compounds, Butterworths, London 1960, S. 98, 486; V. A. Petukhov, V. F. Mironov u. P. P. Shorygin, Bull. Acad. Science USSR 1964, 2099; C. Eaborn, G. A. Skinner u. D. R. M. Walton, J. organomet. Chem. 6, 438 (1966).

[3] Zur Methode vgl. R. L. Merker u. M. J. Scott, J. Amer. chem. Soc. 85, 2243 (1963).

[4] Darstellung von  $\alpha, \alpha'$ -Bis(trimethylsilyl)-*p*-xylol (3): G. R. Wilson, G. M. Hutzell u. A. G. Smith, J. org. Chemistry 24, 381 (1959).

[5] G. Briegleb: Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer Verlag, Heidelberg 1961.

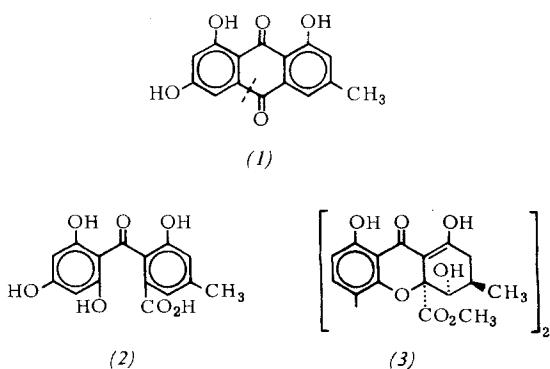
[6] H. Bock u. H. Alt, Angew. Chem. 79, 932 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 11 (1967).

[7] Substituierte Benzole sollten allgemein wegen Aufhebung der Entartung der  $\text{e}_{1g}$ -Orbitale zwei CT-Banden aufweisen. Die gegenüber Benzol ( $\Delta\nu_{1/2} = 5800\text{ cm}^{-1}$ ) erhöhten Halbwertsbreiten in Trimethylsilyl- ( $\Delta\nu_{1/2} = 6050\text{ cm}^{-1}$ ) und tert.-Butyl-benzol ( $\Delta\nu_{1/2} = 6750\text{ cm}^{-1}$ ) deuten auf eine Überlagerung der beiden zu erwartenden CT-Banden hin, wobei die Lage des Maximums vorwiegend durch die intensivere längerwellige und substituentenabhängige CT-Absorption bestimmt wird.

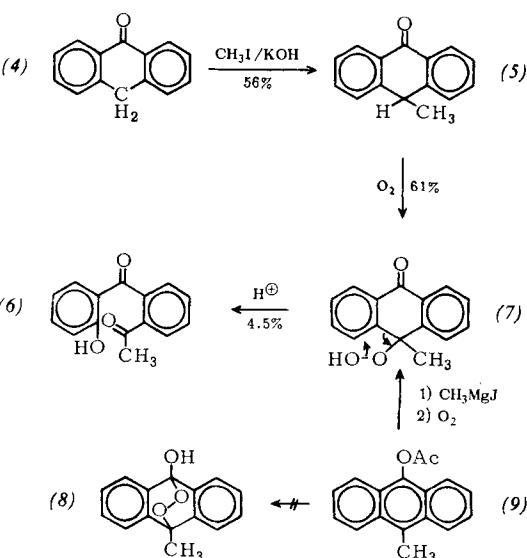
## Modellreaktion zur biologischen Ringöffnung der Anthrachinone<sup>[1]</sup>

Von B. Franck, V. Radtke und U. Zeidler<sup>[\*]</sup>

Während die Biosynthese der mehr als 100 natürlichen Anthrachinon-Farbstoffe weitgehend aufgeklärt werden konnte<sup>[3,4]</sup>, weiß man über deren biologischen Abbau erst wenig. Dieser muß mit einer oxidativen Öffnung des chinoiden Rings beginnen. Eine solche Ringöffnung konnten wir erstmalig als Stoffwechselreaktion nachweisen<sup>[2]</sup>. Durch Verfüttern radioaktiv markierter Vorstufen ließ sich zeigen, daß die Ergochrome<sup>[5]</sup>, z.B. Secalonsäure A (3), aus Emodin (1) über die Säure (2) entstehen. Wir fanden nun eine Reaktionsfolge, die zur Erklärung dieser in der Anthrachinonchemie bisher unbekannten oxidativen Ringöffnung (1)  $\rightarrow$  (2) dienten kann.



Zunächst stellten wir fest, daß sich 19 systematisch ausgewählte Hydroxyanthrachinone, darunter auch Emodin (1), gegenüber Perbenzoësäure, Peressigsäure und Trifluorperessigsäure, die am ehesten eine Ringöffnung bewirken könnten, inert verhalten, während Benzophenon glatt gespalten wird. Danach ist wenig wahrscheinlich, daß die biologische Ringöffnung am Anthrachinon selbst eintritt. Dagegen kommen Anthrone (4), die biogenetischen Vorstufen<sup>[3]</sup> oder Reduktionsprodukte der Anthrachinone, als Ausgangsprodukte der Ringöffnung in Betracht.



Aus Anthron (4) dargestelltes 10-Methylanthron (5) ergab mit  $\text{O}_2/\text{Azo-bisisobutyronitril}$  in Benzol das noch nicht beschriebene 10-Methylanthron-hydroperoxid (7) vom  $\text{Fp} = 159-161\text{ }^\circ\text{C}$  (Zers.). Mit  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/4\text{ N H}_2\text{SO}_4$  (4:3) ließ sich dieses unter Ringöffnung zum 2-Hydroxy-2'-acetylbenzophenon (6) ( $\text{Fp} = 108\text{ }^\circ\text{C}$ ) umlagern. Außerdem entstand dabei unter Methanol-Eliminierung mit etwa gleicher Aus-