

Un travail précédent [5] fait sur le coupage d'un scintillateur liquide relativement concentré avait obtenu des résultats semblables. Le pouvoir de coupage d'une solution de diphenyloxazole dans le toluène est de 40 l/mole pour l'acétone et de 4,2 l/mole pour l'acétophénone, d'où un rapport  $k'_5/k_5$  égal à 9,5 ce qui est de l'ordre de grandeur du présent résultat.

Nous remercions sincèrement le FONDS NATIONAL SUISSE de l'aide accordée pour ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. v. SMOLUCHOWSKI, Ann. Physik 48, 1103 (1915); Z. physikal. Chem. 92, 129 (1917).
- [2] J. UMBERGER & V. LA MER, J. Amer. chem. Soc. 67, 1099 (1945).
- [3] T. FÖRSTER, Ann. Phys. 2, 55 (1947).
- [4] R. VOLTZ, C.r. hebdom. Séances Acad. Sci. 257, 1473 (1963).
- [5] M. COSANDEY & P. LERCH, Helv. 50, 2215 (1967).
- [6] LANDOLT-BÖRNSTEIN, «Zahlenwerte und Funktionen», Neue Serie, Gruppe II, Bd. III, p. 263, Springer-Verlag, Berlin 1967.
- [7] M. KASHA, Disc. Faraday Soc. 9, 14 (1950).

### 253. ESR. - Messungen an Radikal-Anionen Trimethylsilyl-substituierter Hetero- $\pi$ -Systeme<sup>1)</sup>

von F. Gerson<sup>2)</sup>, U. Krynitz<sup>2)</sup> und H. Bock<sup>3)</sup>

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/Main

(30. IX. 69)

*Summary.* The ESR. spectra of the radical anions of trimethylsilyl-substituted derivatives of *p*-benzoquinone, phenylketone, diimine, *p*-benzoquinone-diimide, aniline and *p*-phenylenediamine are reported. In most cases the coupling constants of <sup>29</sup>Si isotopes in natural abundance have been measured. The comparison of the ESR. data for the radical anions of the trimethylsilyl derivatives with those for the radical anions of the corresponding parent hydrocarbons and/or alkyl-substituted compounds provide additional evidence for the overall electron withdrawing effect of the trimethylsilyl substituent (Si  $\leftarrow$  C $_{\pi}$  and Si  $\leftarrow$  n $_{\pi}$  delocalization).

Im Anschluss an die Abhandlung über die ESR.-Spektren von Radikal-Anionen Trimethylsilyl-substituierter Kohlenwasserstoffe [2] berichten wir in der vorliegenden Arbeit über die analogen Untersuchungen an Trimethylsilyl-Derivaten von Hetero- $\pi$ -Verbindungen. Diese Arbeit fasst die bereits in zwei Kurzmitteilungen [1] [3] veröffentlichten Daten zusammen und ergänzt sie durch weitere Messergebnisse. Dabei können auch hier für die meisten Radikal-Anionen die Kopplungskonstanten der

1) 21. Mitteilung über *d*-Orbitaleffekte in Silicium-substituierten  $\pi$ -Elektronensystemen. 20. Mitteilung: [1].

2) Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstr. 80, CH-4056 Basel.

3) Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/Main, Robert Mayer-Str. 7–9, Frankfurt/Main.

$^{29}\text{Si}$ -Isotope angegeben werden (natürliche Häufigkeit 4,7 Proz.; Spinquantenzahl  $I = 1/2$ ), welche von einigem theoretischem Interesse sind [4].

Im folgenden sind die Kopplungskonstanten  $a_x$  der magnetischen Kerne X in den Radikal-Anionen zusammengestellt. Es bedeuten:

- $a_{\text{H}\mu}$  Kopplungskonstante eines Protons am Kohlenstoffzentrum  $\mu$ ,  
 $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}(\text{A})$  Kopplungskonstante der Protonen einer an das Atom A gebundenen Methylgruppe,  
 $a_{\text{N}\mu}$  Kopplungskonstante eines  $^{14}\text{N}$ -Kernes in einem Stickstoffzentrum  $\mu$ ,

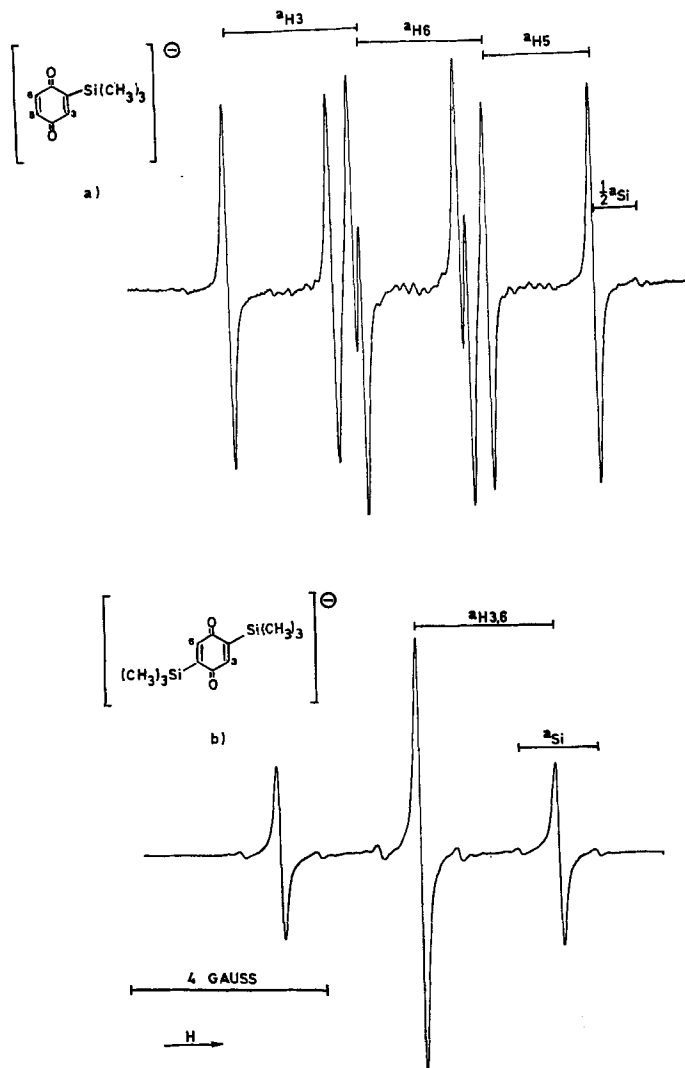


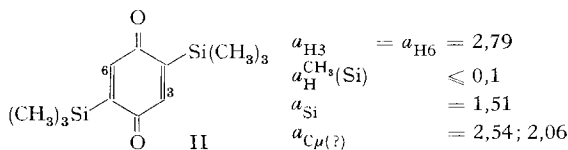
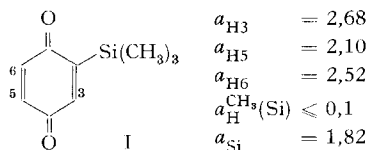
Fig. 1. ESR.-Spektren des Trimethylsilyl- (a) und des 2,5-Bis-(trimethylsilyl)-1,4-benzoquinonradikal-Anions (b)

- $a_{\text{Si}}$  Kopplungskonstante eines  $^{29}\text{Si}$ -Kernes in einem Trimethylsilyl-Substituenten,  
 $a_{\text{C}\mu}$  Kopplungskonstante eines  $^{13}\text{C}$ -Kernes in einem Kohlenstoffzentrum  $\mu$ ,  
 $a_{\text{Na}}$  und  $a_{\text{Li}}$  Kopplungskonstante eines  $^{23}\text{Na}$ - bzw.  $^7\text{Li}$ -Kernes des Gegenions.

Die Zuordnung der Kopplungskonstanten  $a_x$  zu gleich grossen Sätzen äquivalenter Kerne X stützt sich auf experimentelle Daten strukturell verwandter Radikal-Anionen sowie auf berechnete  $\pi$ -Spinpopulationen [5]. Sämtliche Kopplungskonstanten sind in Gauss angegeben. Die experimentellen Fehler betragen  $\pm 1$  bis 2 Proz. für  $a_{\text{H}\mu}$  und  $a_{\text{N}\mu}$  und  $\pm 2$  bis 5 Proz. für  $a_{\text{H}^{\text{CH}_3}}(\text{A})$ ,  $a_{\text{Si}}$ ,  $a_{\text{C}\mu}$ ,  $a_{\text{Na}}$  und  $a_{\text{Li}}$ .

Es wurden die folgenden üblichen Abkürzungen verwendet: DMF = N,N-Dimethylformamid; DME = 1,2-Dimethoxyäthan; THF = Tetrahydrofuran; DMSO = Dimethylsulfoxid; Et = Äthyl; tBu = *t*-Butyl.

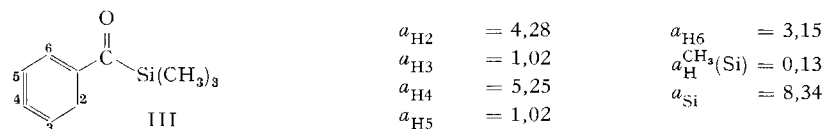
#### A. 1,4-Benzochinon-Derivate



Darstellung der Radikal-Anionen  $\text{I}^\ominus$  und  $\text{II}^\ominus$ : Elektrolytische Reduktion. Lösungsmittel: DMF. Gegenion:  $\text{Et}_4\text{N}^\oplus$ . Aufnahmetemperatur:  $+25^\circ\text{C}$ . ESR.-Spektren: Fig. 1.

$\text{I}^\ominus$  und  $\text{II}^\ominus$  sind beständig bei Zimmertemperatur.

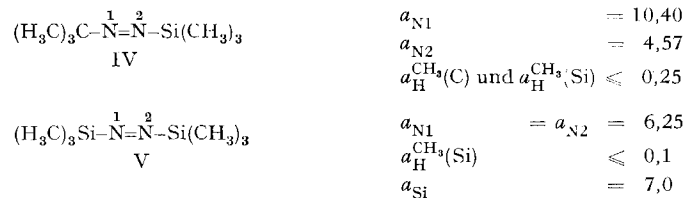
#### B. Phenylketon-Derivat



Darstellung des Radikal-Anions  $\text{III}^\ominus$ : Alkalimetall-Reduktion. Lösungsmittel: DME. Gegenion:  $\text{K}^\oplus$ . Aufnahmetemperatur:  $-80^\circ\text{C}$ . ESR.-Spektrum: Fig. 2.

$\text{III}^\ominus$  ist oberhalb  $-50^\circ$  unbeständig. Das sekundär auftretende ESR.-Spektrum wird einem Umwandlungsprodukt, vermutlich dem Radikal-Anion des 1,2-Bis-(trimethylsiloxy)-1,2-diphenyläthylens zugeschrieben. Elektrolytische Reduktion von III bei  $+25^\circ\text{C}$  (Lösungsmittel: DMF; Leitsalz:  $\text{Et}_4\text{N}^\oplus\text{ClO}_4^\ominus$ ) führt direkt zu einem Gemisch der Radikal-Anionen des Benzaldehyds [6] und des Benzils [7], ohne dass das Spektrum von  $\text{III}^\ominus$  beobachtet werden kann.

#### C. Diimin-Derivate



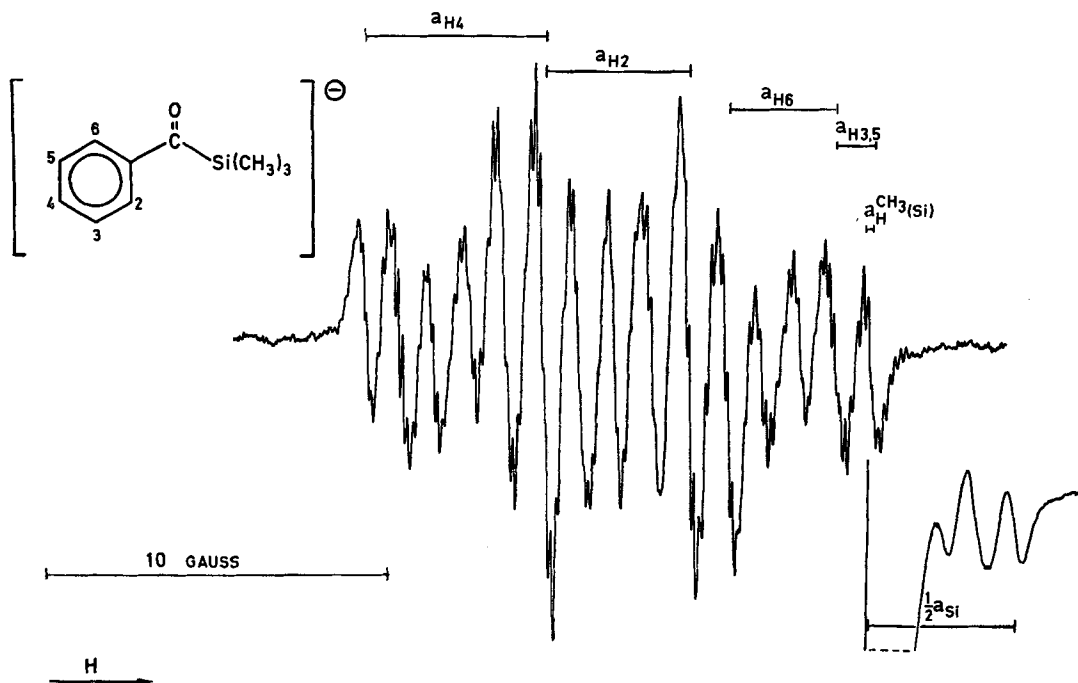


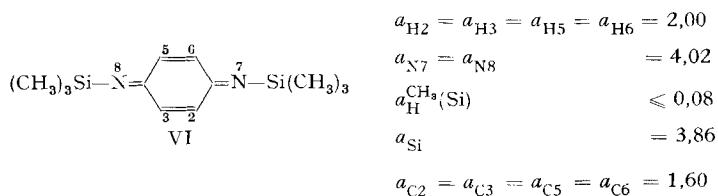
Fig. 2. ESR.-Spektrum des Trimethylsilylphenylketyls

Darstellung der Radikal-Anionen  $\text{IV}^\ominus$  und  $\text{V}^\ominus$ : Alkalimetall-Reduktion. Lösungsmittel: THF. Gegenion:  $\text{K}^\oplus$ . Aufnahmetemperatur:  $0^\circ$  ( $\text{IV}^\ominus$ ) oder  $-80^\circ\text{C}$  ( $\text{V}^\ominus$ ). ESR.-Spektren: s. [3].

Die Kopplungskonstanten  $a_{\text{N}1}$  und  $a_{\text{N}2}$  hängen von der Wahl des Gegenions ( $\text{K}^\oplus$  oder  $\text{Na}^\oplus$ ) ab. Für  $\text{V}^\ominus$  mit  $\text{Na}^\oplus$  als Gegenion wird ausserdem eine zusätzliche Aufspaltung durch zwei äquivalente  $^{23}\text{Na}$ -Kerne beobachtet:  $a_{\text{Na}} = 1,05$  [3].

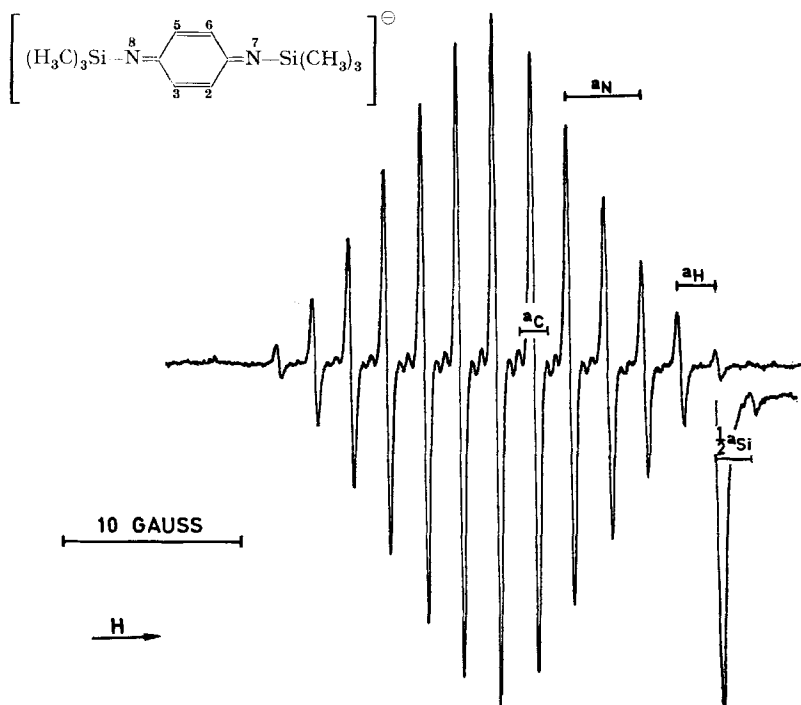
$\text{IV}^\ominus$  ist unterhalb  $0^\circ\text{C}$  beständig. Die Stabilität von  $\text{V}^\ominus$  wird durch das Gegenion bestimmt: mit  $\text{K}^\oplus$  zerfällt dieses Radikal-Anion bereits oberhalb  $-50^\circ\text{C}$ ; mit  $\text{Na}^\oplus$  ist es sogar bei Zimmertemperatur beständig.

#### D. 1;4-Benzochinon-diimid-Derivat

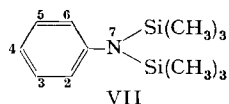


Darstellung des Radikal-Anions  $\text{VI}^\ominus$ : Alkalimetall-Reduktion. Lösungsmittel: DME. Gegenion:  $\text{K}^\oplus$ . Aufnahmetemperatur:  $+25^\circ\text{C}$ . ESR.-Spektrum: Fig. 3.

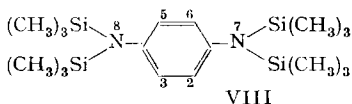
Für  $\text{Na}^\oplus$  oder  $\text{Li}^\oplus$  als Gegenion wird eine zusätzliche Aufspaltung durch einen  $^{23}\text{Na}$ - bzw.  $^7\text{Li}$ -Kern beobachtet:  $a_{\text{Na}} = 0,52$  und  $a_{\text{Li}} = 0,29$ .  $\text{VI}^\ominus$  ist bis  $+80^\circ\text{C}$  beständig.

Fig. 3. ESR.-Spektrum des *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-1,4-semichinon-diimids

## E. Derivate aromatischer Amine



$$\begin{aligned}
 a_{H2} &= a_{H6} &= 5,1 \\
 a_{H3} &= a_{H5} &= 5,7 \\
 a_{H4} \text{ und } a_{N7} &&\leq 0,5 \\
 a_{H}^{CH_3(Si)} &&\leq 0,1
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 a_{H2} &= a_{H3} = a_{H5} = a_{H6} = 5,43 \\
 a_{N7} &= a_{N8} &\leq 0,5 \\
 a_{H}^{CH_3(Si)} &&\leq 0,1
 \end{aligned}$$

Darstellung der Radikal-Anionen VII<sup>⊖</sup> und VIII<sup>⊖</sup>: Alkalimetall-Reduktion. Lösungsmittel: DME. Gegenion: K<sup>⊕</sup>. Aufnahmetemperatur: –90°C. ESR.-Spektr.: s. [1].

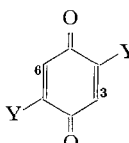
VII<sup>⊖</sup> ist nur unterhalb –60°, VIII<sup>⊖</sup> nur unterhalb –80°C beständig.

**Diskussion der Messergebnisse.** – Der Einfluss von Trimethylsilyl-Substituenten auf die  $\pi$ -Spinpopulation der Radikal-Anionen I<sup>⊖</sup>–VIII<sup>⊖</sup> lässt sich durch Vergleich der obigen Daten mit den entsprechenden Werten der Radikal-Anionen unsubstituierter und/oder alkylsubstituierter Verbindungen diskutieren.

*A. 1,4-Benzochinon-Derivate.* In 1,4-Benzosemichinonen befindet sich die  $\pi$ -Spinpopulation überwiegend in der Carbonyl-Gruppierung [8]. Substituenten am chinoiden

Ringsystem ändern daher die Kopplungskonstanten der Ringprotonen nur um relativ geringe Beträge. Diese Änderungen sollen hier an den ESR.-Daten des 2,5-Bis-(trimethylsilyl)-1,4-benzosemichinons ( $\text{II}^\ominus$ ) erörtert werden, da für das einfach substituierte Radikal-Anion  $\text{I}^\ominus$  die Zuordnung experimentell nicht gesichert ist. In Tab. 1 sind neben der Kopplungskonstante der Ringprotonen von  $\text{II}^\ominus$  auch die entsprechenden Werte des 1,4-Benzosemichinons ( $\text{IX}^\ominus$ ) und seines 2,5-Bis-(*t*-butyl)-Derivats ( $\text{X}^\ominus$ ) angegeben. Bezogen auf das unsubstituierte Semichinon  $\text{IX}^\ominus$  werden, wie ersichtlich, die  $\pi$ -Spinpopulationen an den Zentren 3 und 6 durch 2,5-Bis-(trimethylsilyl)-Substitution erhöht ( $\text{II}^\ominus$ ), durch 2,5-Bis-(*t*-butyl)-Substitution dagegen erniedrigt ( $\text{X}^\ominus$ ).

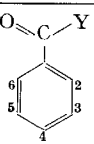
Tabelle 1. *Kopplungskonstanten der Ringprotonen in 1,4-Benzosemichinon und in seinen 2,5-Bis-(t-butyl)- und Bis-(trimethylsilyl)-Derivaten*

	Y	$a_{\text{H3}} = a_{\text{H6}}$	Lösungsmittel/ Gegenion/Temp. (°C)	Ref.	
	II <sup>⊖</sup>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,79	DMF/Et <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup> /+ 25	Diese Arbeit
	IX <sup>⊖</sup>	H	2,37	EtOH-H <sub>2</sub> O/Na <sup>⊕</sup> /+ 25	[8]
	X <sup>⊖</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,24	DMF/Et <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup> /+ 25	[5]

Diese einander entgegengerichtete Beeinflussung der Spinpopulation lässt sich durch HMO-Modelle wiedergeben [5], in denen man den elektronenabstossenden Effekt der Alkylgruppen und die Akzeptorfunktion des Siliciums berücksichtigt<sup>4)</sup>. Eine solche Akzeptorfunktion wird auch durch die Halbstufen-Reduktionspotentiale bestätigt [10]: 2,5-Bis-(trimethylsilyl)-*p*-benzoquinon ( $E_{1/2}^{\text{II}^\ominus \rightarrow \text{II}^\ominus} = 0,04$  V) ist trotz des stärkeren induktiven Effektes ( $+I_{\text{Si}} > +I_{\text{C}}$ ) leichter reduzierbar als die *t*-Butyl-Verbindung ( $E_{1/2}^{\text{X}^\ominus \rightarrow \text{X}^\ominus} = -0,15$  V).

B. *Phenylketon-Derivat*. Tab. 2 enthält die Kopplungskonstanten der Ringprotonen im Trimethylsilylphenylketyl ( $\text{III}^\ominus$ ) sowie in den Radikal-Anionen des Benzaldehyds ( $\text{XI}$ ) und des Acetophenons ( $\text{XII}$ ).

Tabelle 2. *Kopplungskonstanten der Ringprotonen in den Radikal-Anionen von Benzaldehyd, Acetophenon und Trimethylsilylphenylketon*

	Y	$a_{\text{H2}}$	$a_{\text{H3}}$	$a_{\text{H4}}$	$a_{\text{H5}}$	$a_{\text{H6}}$	Lösungsmittel/ Gegenion/Temp. (°C)	Ref.	
	III <sup>⊖</sup>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4,28	1,02	5,25	1,02	3,15	DME/K <sup>⊕</sup> /− 80	Diese Arbeit
	XI <sup>⊖</sup>	H	4,69	1,31	6,47	0,75	3,39	DMF/tBu <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup> /+ 25	[6]
	XII <sup>⊖</sup>	CH <sub>3</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} 4,25 \\ 4,31 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,07 \\ 1,13 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,60 \\ 6,55 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,88 \\ 0,91 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,71 \\ 3,76 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{DMF/tBu}_4\text{N}^{\oplus}/+ 25 \\ \text{DME/tBu}_4\text{N}^{\oplus}/+ 25 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} [6] \\ [6] \end{array} \right.$

<sup>4)</sup> Verwendete Parameter:  $\alpha_{\text{O}} = \alpha + 1,2\beta$  und  $\beta_{\text{CO}} = 1,56\beta$  [8];  $\alpha_{\bar{\mu}} = \alpha - 0,3\beta$  [9] ( $\bar{\mu}$  = alkylsubst. Zentrum);  $\alpha_{\text{Si}} = \alpha - 1,2\beta$  und  $\beta_{\text{CSi}} = 0,55\beta$  [4].

Die Differenzen in den Kopplungskonstanten sind insbesondere für die Protonen an den Zentren 2, 4 und 6 beträchtlich und gehen über die Effekte hinaus, welche durch verschiedene Aufnahmebedingungen verursacht werden (vgl. die beiden letzten Zeilen der Tab. 2). Die Gesamt- $\pi$ -Spinpopulation an den Zentren 2 bis 6 des Ringes ist im Trimethylsilylketyl  $\text{III}^\ominus$  um 10–20 Proz. geringer als in den Radikal-Anionen  $\text{XI}^\ominus$  und  $\text{XII}^\ominus$ . Wie HMO-Modelle zeigen<sup>4)</sup>, bewirkt die Akzeptorfunktion des Trimethylsilyl-Restes in  $\text{III}^\ominus$  [11] eine Erhöhung der Spinpopulation in der Carbonyl-Gruppierung auf Kosten der Spinpopulation des Benzolringes. Verschiebungen der  $\pi$ -Spinpopulation von vergleichbarem Umfang beim Ersatz eines *t*-Butyl-Restes durch einen Trimethylsilyl-Rest wurden von JONES & WEST [12] auch bei rein aliphatischen Ketylen beobachtet<sup>5)</sup>.

Bemerkenswert ist, dass die beiden *ortho*-Protonen in  $\text{III}^\ominus$  – wie die entsprechenden Ringprotonen in  $\text{XI}^\ominus$  und  $\text{XII}^\ominus$  – verschiedene Kopplungskonstanten aufweisen:  $a_{\text{H}2} \neq a_{\text{H}6}$ . Die hieraus zu folgernde Behinderung der freien Drehbarkeit um die Bindung zwischen dem Benzolring und dem Carbonylkohlenstoff zeigt zugleich, dass die Äquivalenz der *meta*-Protonen in  $\text{III}^\ominus$  lediglich auf eine nicht aufgelöste Differenz von  $a_{\text{H}3}$  und  $a_{\text{H}5}$  zurückzuführen ist.

*C. Diimin-Derivate.* Die ESR.-Spektren der Radikal-Anionen der beiden aliphatischen Diimin-Derivate  $\text{IV}^\ominus$  und  $\text{V}^\ominus$  wurden bereits in [3] eingehend diskutiert. Aus den in Tab. 3 angeführten  $^{14}\text{N}$ -Kopplungskonstanten ist ersichtlich, dass der sukzessive Ersatz von *t*-Butyl-Gruppen im Radikal-Anion des N,N'-Di-*t*-butyl-imins (XIII) durch Trimethylsilyl-Substituenten zu abnehmender Gesamt- $\pi$ -Spinpopulation in der Azogruppierung führt.

Tabelle 3. Kopplungskonstanten der  $^{14}\text{N}$ -Kerne in den Radikal-Anionen disubstituierter *t*-Butyl- und Trimethylsilyl-diimine sowie des Azobenzols

	Y	Z	$a_{\text{N1}}$	$a_{\text{N2}}$	$a_{\text{N1}} + a_{\text{N2}}$	Lösungsmittel/ Gegenion/Temp. (°C)	Ref.	
Y								
N 1	XIII <sup>⊖</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8,25	8,25	16,50	THF/K <sup>⊕</sup> /0	[3]
	IV <sup>⊖</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10,40	4,57	14,97	THF/K <sup>⊕</sup> /0	[3]
N 2	V <sup>⊖</sup>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6,25	6,25	12,50	THF/K <sup>⊕</sup> /−80	[3]
Z	XIV <sup>⊖</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4,84	4,84	9,68	DMSO- <i>t</i> BuOH/K <sup>⊕</sup> /+25	[13]

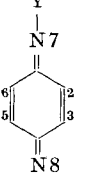
Aufschlussreich ist auch ein Vergleich der ( $a_{\text{N}1} + a_{\text{N}2}$ )-Werte der symmetrisch substituierten Radikal-Anionen XIII $^\ominus$  und V $^\ominus$  mit dem des Azobenzol-Radikal-Anions (XIV $^\ominus$ ) (Tab. 3). Ein solcher Vergleich zeigt, dass Trimethylsilyl-Substituenten bezüglich ihrer Fähigkeit, sich an der  $\pi$ -Spinpopulation zu beteiligen, eine Mittelstellung zwischen Alkyl- und Phenyl-Gruppen einnehmen.

*D. 1,4-Benzochinon-diimid-Derivat.* Da die C=N-Gruppierung des 1,4-Benzosemichinon-diimids (XVI $^\ominus$ ) – wie die C=O-Gruppierung des 1,4-Benzosemichinons (IX $^\ominus$ ) – eine hohe  $\pi$ -Spinpopulation aufweist [14], wird durch eine Trimethylsilyl-Substitution

<sup>5)</sup> Unseres Wissens ist dies – neben den Kurzmitteilungen [1] und [3] – die einzige Veröffentlichung über die Radikal-Anionen von Hetero- $\pi$ -Verbindungen.

am Stickstoffzentrum ( $\text{VI}^\ominus$ ) ein grösserer Effekt erzielt als durch eine entsprechende Substitution am chinoiden Ring ( $\text{I}^\ominus$  und  $\text{II}^\ominus$ ). In Tab. 4 werden die Kopplungskonstanten der  $^{14}\text{N}$ -Kerne und der Ringprotonen in 1,4-Benzosemichinon-diimiden für verschiedene N-Substituenten miteinander verglichen.

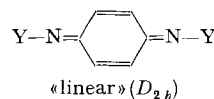
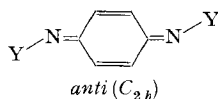
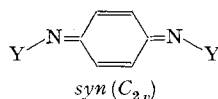
Tabelle 4. *Kopplungskonstanten der  $^{14}\text{N}$ -Kerne und der Ringprotonen im 1,4-Benzosemichinon-diimid und in einigen seiner N, N'-disubstituierten Derivate*

	Y	$a_{\text{N}7} = a_{\text{N}8}$	$a_{\text{H}2} = a_{\text{H}3}$ $= a_{\text{H}5} =$ $a_{\text{H}6}$	Lösungsmittel/ Gegenion/ Temp. (°C)	Ref.	
	VI <sup>⊖</sup>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4,02	2,00	DME/K <sup>⊕</sup> /−80	diese Arbeit
	XV <sup>⊖</sup>	H	5,10	1,96	DMSO/e <sup>⊖</sup> /+25	[14]
	XVI <sup>⊖</sup>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,98	a)	DME/K <sup>⊕</sup> /−80	[5]
	XVII <sup>⊖</sup>	CN	4,15	{ 1,9 <sup>b</sup> ) 1,5 2,1 <sup>b</sup> ) 1,6	DMF/Et <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup> /+25	[15]
	XVIII <sup>⊖</sup>	SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4,1		DMF/Et <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup> /+25	[15]

a) Nicht eindeutig bestimmbar; b) Zwei Paare äquivalenter Protonen; c) Keine genauen Angaben.

Wie aus den in Tab. 4 angegebenen Werten hervorgeht, wird die  $^{14}\text{N}$ -Kopplungskonstante durch einen Trimethylsilyl-Substituenten im gleichen Sinne beeinflusst wie durch andere Elektronenakzeptoren (Cyano- und Phenylsulfo-Gruppen), aber im entgegengesetzten Sinne wie durch Elektronendonatoren (Isopropyl-Gruppen). Dies bestätigt abermals die  $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$  Funktion eines solchen Substituenten.

Von Interesse ist ferner die Geometrie des N, N-Bis-(trimethylsilyl)-1,4-benzosemichinon-diimids ( $\text{VI}^\ominus$ ). Im allgemeinen ist für ein symmetrisch N, N-disubstituiertes Benzochinon-diimid sowohl das *syn*-( $\text{C}_{2v}$ ) als auch das *anti*-Isomere ( $\text{C}_{2h}$ ) zu erwarten, und in der Lösung sollten die Radikal-Anionen der beiden Isomeren in praktisch gleichen Konzentrationen vorliegen.



Die ESR.-Hyperfeinstruktur des Isomerengemisches wäre dann durch die Frequenz bedingt, mit welcher die Isomeren ineinander übergehen. Für hohe Isomerisierungsfrequenzen  $\nu$  ( $> 10^7 \text{ s}^{-1}$ ) müsste ein «gemitteltes» Spektrum auftreten, das die Aufspaltungen durch zwei äquivalente  $^{14}\text{N}$ -Kerne und vier äquivalente Ringprotonen aufweist (Typ A). Im Falle einer relativ tiefen Frequenz  $\nu$  ( $< 10^7 \text{ s}^{-1}$ ) würde man das Spektrum eines 1:1-Gemisches erhalten, in dem jedes der beiden Isomeren zu Aufspaltungen durch zwei äquivalente  $^{14}\text{N}$ -Kerne und zwei Paare äquivalenter Protonen Anlass gibt (Typ B). Im Grenzbereich der Frequenz  $\nu$  ( $\approx 10^7 \text{ s}^{-1}$ ) sollten schliesslich anomale Hyperfeinstrukturen mit «alternierenden» Linienbreiten beobachtet werden, weil dann  $\nu$  ungefähr so gross ist wie die Differenz in den entsprechenden Kopplungskonstanten der beiden Isomeren (in  $\text{s}^{-1}$ ) [16]. Während dieser Grenzfall in den bisherigen Untersuchungen der 1,4-Benzosemichinon-diimide noch nicht erreicht wurde,

zeigen die Werte in Tab. 4, dass dort die Spektren sowohl des Typs A als auch B vertreten sind. Zum ersteren (A) gehören die Spektren von  $XV^\ominus$  und  $VI^\ominus$  ( $Y = H$  bzw.  $Si(CH_3)_3$ ), zum letzteren (B) dagegen die von  $XVI^\ominus$ ,  $XVII^\ominus$  und  $XVIII^\ominus$  ( $Y = CH(CH_3)_2$  bzw.  $CN$  bzw.  $SO_2C_6H_5$ ). Beim Ersatz der N-Wasserstoffatome durch schwere Gruppen nimmt somit die Frequenz  $\nu$  im allgemeinen ab (Erhöhung der Isomerisierungsbarriere), so dass ein Spektrum des Typs A in das des Typs B übergeht. Unter den untersuchten disubstituierten 1,4-Benzosemichinon-diimiden gibt einzig das Trimethylsilyl-Derivat  $VI^\ominus$  zu einem Spektrum des Typs A Anlass. In diesem Falle könnte eine Aufweitung des  $CNSi$ -Winkels in Richtung auf die lineare Form ( $D_{2h}$ ) zu einer Senkung der Isomerisierungsbarriere beitragen, wobei der  $Si \leftarrow n_\pi$  Rückbindung eine bedeutende Rolle zukommen dürfte. Eine solche Interpretation wird durch Halbstufen-Reduktionspotentiale und Protonenresonanzspektren der N,N-disubstituierten 1,4-Benzochinon-diimide VI und XVI gestützt [17].

Zu den ESR.-Spektren von  $XVI^\ominus$ ,  $XVII^\ominus$  und  $XVIII^\ominus$  (Typ B) ist folgendes zu bemerken: Die Tatsache, dass für  $XVII^\ominus$  und  $XVIII^\ominus$  das einfache Spektrum von scheinbar nur einem Isomeren beobachtet wird, deutet man durch die geringen, nicht auflösbaren Unterschiede in den Hyperfeinstrukturen der beiden Isomeren [15]. Dagegen scheint im Falle von  $XVI^\ominus$  das zu erwartende, komplizierte Spektrum eines Gemisches vorzuliegen, worauf seine schwer analysierbare Hyperfeinstruktur zurückzuführen wäre [5]. Die einzige für  $XVI^\ominus$  eindeutig identifizierbare Grösse ist die Kopplungskonstante der zwei äquivalenten  $^{14}N$ -Kerne, welche hier – wie in ähnlichen Fällen [15] – weit geringere Unterschiede zwischen *syn*- und *anti*-Isomeren aufweist als die der Ringprotonen. Sie darf in den Grenzen der experimentellen Genauigkeit für die beiden Isomeren als gleich angenommen werden.

*E. Derivate aromatischer Amine.* Für die Radikal-Anionen des N,N-Bis-(trimethylsilyl)-anilins (VII) und des N,N,N',N'-Tetrakis-(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamins (VIII) sind keine Vergleiche mit den Radikal-Anionen entsprechender unsubstituierter und/oder alkylsubstituierter Verbindungen möglich, da weder Anilin und *p*-Phenylendiamin noch ihre Alkylderivate sich zu Radikal-Anionen reduzieren lassen. Wie bereits in [1] erwähnt, können zwei Gründe für die Erhöhung der Elektronenaffinität aromatischer Amine durch N-Trimethylsilyl-Substituenten angeführt werden: neben der  $Si \rightarrow n_\pi$  Rückbindung ist es das Herausdrehen der Bis-(trimethylsilyl)-amino-Gruppierung aus der Benzol- $\pi$ -Ebene, welches die Donatorfunktion des Aminostickstoffes erniedrigt. Auch hier sprechen andere Messresultate wie die Ionisierungsenergien und Elektronenspektren für die Richtigkeit einer solchen Interpretation [17]. Die  $\pi$ -Spinpopulationen in  $VII^\ominus$  und  $VIII^\ominus$  können anhand des Modells eines induktiv gestörten Benzols diskutiert werden: die Tatsache, dass die Kopplungskonstanten der Ringprotonen von  $VII^\ominus$  und  $VIII^\ominus$  den entsprechenden Werten der Radikal-Anionen des Toluols bzw. des *p*-Xylols [18] sehr ähnlich sind, weist auf die Besetzung des antisymmetrischen Benzol-Orbitals

$$\psi_{a-} = 0,500 (\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

durch das ungepaarte Elektron in  $VII^\ominus$  und  $VIII^\ominus$  hin.

Zum Schluss sei noch kurz über die Versuche zur Darstellung des Radikal-Kations von N,N,N',N'-Tetrakis-(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin (VIII) berichtet. Die Oxydation von VIII, welche angesichts der strukturellen Verwandtschaft von  $VIII^\oplus$  mit dem WURSTER'schen Blau

(Radikal-Kation des N,N,N',N'-Tetramethyl-*p*-phenylendiamins), eine Erfolgchance haben sollte<sup>6)</sup>, scheiterte jedoch an der Empfindlichkeit der Si–N-Bindung. So lieferte die elektrolytische Oxydation von VIII (Lösungsmittel: DMF; Leitsalz: Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>−</sup>; Temperatur: + 25°C) das Radikal-Kation des unsubstituierten *p*-Phenylendiamins, welches anhand seines ESR.-Spektrums [19] identifiziert wurde.

Die Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt 4651) und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT unterstützt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. GERSON, U. KRYNITZ & H. BOCK, *Angew. Chem.* **81**, 786 (1969); *internat. Edit.* **8**, 767 (1969)
- [2] F. GERSON, J. HEINZER, H. BOCK, H. ALT & H. SEIDL, *Helv.* **51**, 707 (1968).
- [3] U. KRYNITZ, F. GERSON, N. WIBERG & M. VEITH, *Angew. Chem.* **81**, 745 (1969); *internat. Edit.* **8**, 755 (1969).
- [4] F. GERSON, J. HEINZER & H. BOCK, *J. Mol. Physics*, im Druck.
- [5] F. GERSON, J. HEINZER & U. KRYNITZ, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] N. STEINBERGER & G. K. FRAENKEL, *J. chem. Physics* **40**, 723 (1964).
- [7] R. DEHL & G. K. FRAENKEL, *J. chem. Physics* **39**, 1793 (1963).
- [8] G. VINCOW & G. K. FRAENKEL, *J. chem. Phys.* **34**, 1333 (1961).
- [9] F. GERSON, E. HEILBRONNER & B. WEIDMANN, *Helv.* **47**, 1951 (1964).
- [10] H. BOCK & H. ALT, *Angew. Chem.* **79**, 932 (1967); *internat. Edit.* **6**, 941 (1967).
- [11] H. BOCK, H. ALT & H. SEIDL, *Angew. Chem.* **80**, 907 (1968); *internat. Edit.* **7**, 885 (1968); *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 355 (1969).
- [12] P. R. JONES & R. WEST, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 6978 (1968).
- [13] E. T. STROM, G. A. RUSSEL & R. KONAKA, *J. chem. Phys.* **42**, 2033 (1965).
- [14] G. A. RUSSEL, R. KONAKA, E. T. STROM, W. C. DANEN, K. Y. CHANG & G. KAUPP, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4646 (1968).
- [15] E. P. GOODINGS, J. MYATT, I. THOMAS & P. F. TODD, *J. chem. Soc. (B)* **1969**, 321.
- [16] G. K. FRAENKEL, *J. phys. Chemistry* **71**, 139 (1967).
- [17] U. KRYNITZ, Dissertation, Universität München 1969; H. BOCK & U. KRYNITZ, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] J. R. BOLTON & A. CARRINGTON, *Mol. Physics* **4**, 497 (1961).
- [19] M. T. MELCHIOR & A. H. MAKI, *J. chem. Physics* **34**, 471 (1961).

<sup>6)</sup> In Radikal-Kationen dürfte die Akzeptorfunktion des Trimethylsilyl-Substituenten (Si ← *n*<sub>n</sub>) weit weniger zu einer Stärkung der Si–N-Bindung beitragen.

## 254. Anil-Synthese

3. Mitteilung [1]

### Über die Darstellung von Styryl-Derivaten aus methyl-substituierten carbocyclischen Aromaten<sup>1)</sup>

von A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer und K. Weber

Forschungslaboratorien der TAP-Abteilung  
CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel

(12. IX. 69)

**Zusammenfassung.** Methyl-substituierte carbocyclische Aromaten der Benzol-, Diphenyl-, Terphenyl-, Stilben-, 1,4-Diphenylbutadien-, Tolan-, 1,4-Diphenylbutadien-, Naphtalin-, Anthracen- und Phenanthren-Reihe werden mit Anilen aromatischer Aldehyde in Dimethylformamid in Gegenwart von Kaliumhydroxid oder Kalium-*t*-butylat zu Styryl-Derivaten umgesetzt.

<sup>1)</sup> Schweizer Patentanmeldungen vom 14. Juli 1967 und 6. Juni 1968.