

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. hebd. 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- π -Systeme¹⁾

von F. GERSON²⁾, U. KRYNITZ²⁾ und H. BOCK³⁾

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 ²⁹Si 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 _{π} and Si \leftarrow n _{π} 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- π -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 π -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}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 μ ,
 $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}(\text{A})$ Kopplungskonstante der Protonen einer an das Atom A gebundenen Methylgruppe,
 $a_{\text{N}\mu}$ Kopplungskonstante eines ^{14}N -Kernes in einem Stickstoffzentrum μ ,

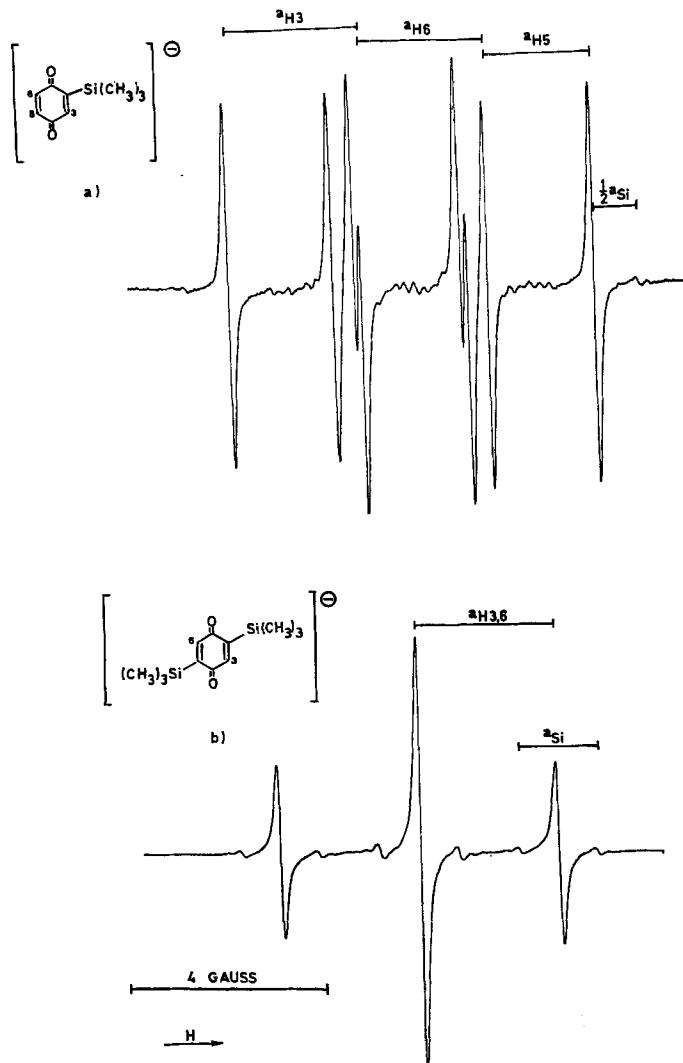


Fig. 1. ESR.-Spektrendes Trimethylsilyl- (a) und des 2,5-Bis-(trimethylsilyl)-1,4-benzosemichinons (b)

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

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

	$\alpha_{\text{H}3} = 2,68$		$\alpha_{\text{H}3} = \alpha_{\text{H}6} = 2,79$
	$\alpha_{\text{H}5} = 2,10$		$\alpha_{\text{H}}^{\text{CH}_3}(\text{Si}) \leq 0,1$
	$\alpha_{\text{H}6} = 2,52$		$\alpha_{\text{Si}} = 1,51$
	$\alpha_{\text{H}}^{\text{CH}_3}(\text{Si}) \leq 0,1$		$\alpha_{\text{C}\mu(?)} = 2,54; 2,06$
	$\alpha_{\text{Si}} = 1,82$		

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

B. Phenylketon-Derivat

	$\alpha_{\text{H}2} = 4,28$	$\alpha_{\text{H}6} = 3,15$
	$\alpha_{\text{H}3} = 1,02$	$\alpha_{\text{H}}^{\text{CH}_3}(\text{Si}) = 0,13$
	$\alpha_{\text{H}4} = 5,25$	$\alpha_{\text{Si}} = 8,34$
	$\alpha_{\text{H}5} = 1,02$	

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

III^\ominus ist oberhalb -50° 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 III^\ominus beobachtet werden kann.

C. Diimin-Derivate

$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\overset{1}{\text{N}}=\overset{2}{\text{N}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\alpha_{\text{N}1} = 10,40$
IV	$\alpha_{\text{N}2} = 4,57$
	$\alpha_{\text{H}}^{\text{CH}_3}(\text{C}) \text{ und } \alpha_{\text{H}}^{\text{CH}_3}(\text{Si}) \leq 0,25$
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\overset{1}{\text{N}}=\overset{2}{\text{N}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\alpha_{\text{N}1} = \alpha_{\text{N}2} = 6,25$
V	$\alpha_{\text{H}}^{\text{CH}_3}(\text{Si}) \leq 0,1$
	$\alpha_{\text{Si}} = 7,0$

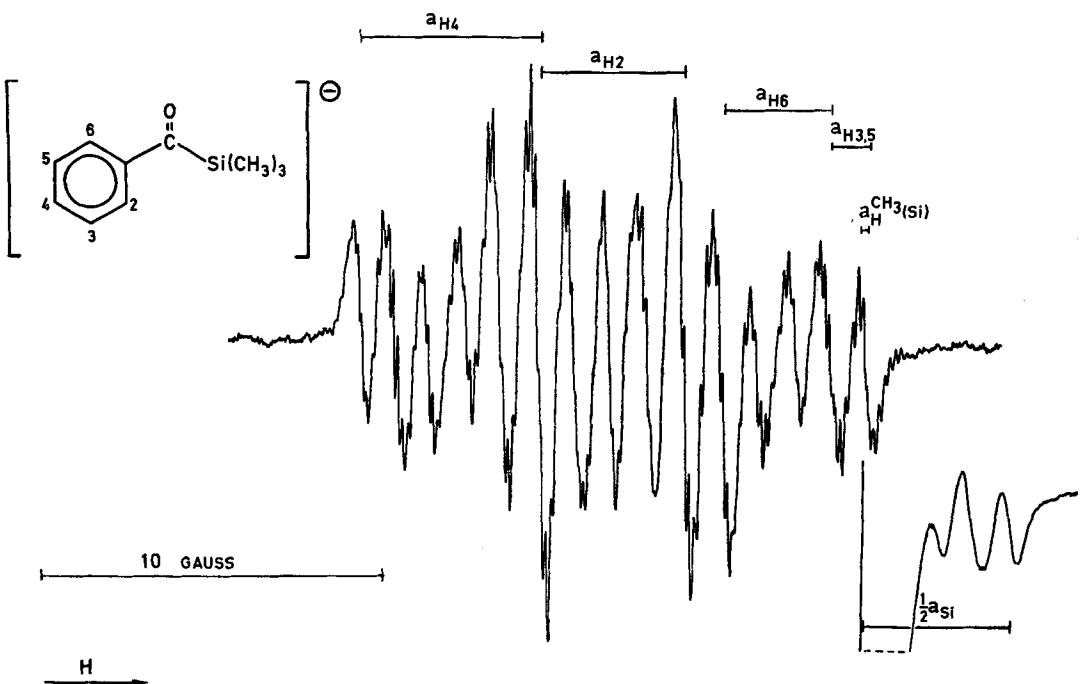


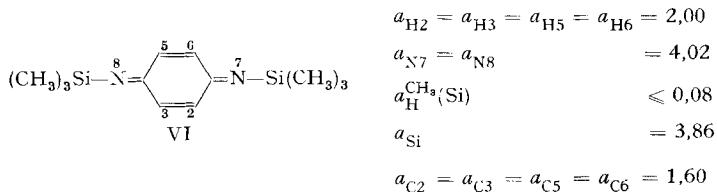
Fig. 2. ESR.-Spektrum des Trimethylsilylphenylketyls

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

Die Kopplungskonstanten a_{N1} und a_{N2} hängen von der Wahl des Gegenions (K^+ oder Na^+) ab. Für V^{\ominus} mit Na^+ als Gegenion wird ausserdem eine zusätzliche Aufspaltung durch zwei äquivalente ^{23}Na -Kerne beobachtet: $a_{Na} = 1,05$ [3].

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

D, 1;4-Benzochinon-diimid-Derivat



Darstellung des Radikal-Anions VI[⊖]: Alkalimetall-Reduktion. Lösungsmittel: DME. Gegenion: K[⊕]. Aufnahmetemperatur: +25°C. ESR.-Spektrum: Fig. 3.

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

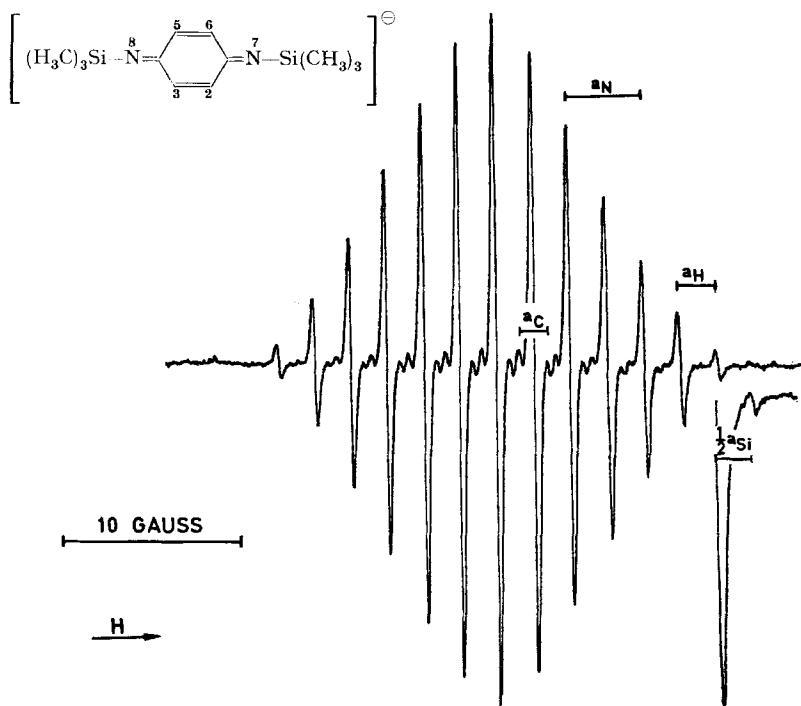
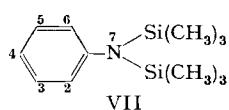
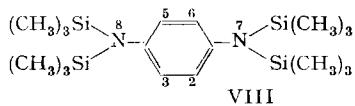


Fig. 3. ESR.-Spektrum des *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-1,4-semichinon-diimids

E. Derivate aromatischer Amine



$a_{\text{H}2} = a_{\text{H}6}$	= 5,1
$a_{\text{H}3} = a_{\text{H}5}$	= 5,7
$a_{\text{H}4}$ und $a_{\text{N}7}$	$\leq 0,5$
$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3(\text{Si})}$	$\leq 0,1$



$a_{\text{H}2} = a_{\text{H}3} = a_{\text{H}5} = a_{\text{H}6} = 5,43$
$a_{\text{N}7} = a_{\text{N}8}$
$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3(\text{Si})}$

Darstellung der Radikal-Anionen VII[⊖] und VIII[⊖]: Alkalimetall-Reduktion. Lösungsmittel: DME. Gegenion: K[⊕]. Aufnahmetemperatur: -90°C. ESR.-Spektren: s. [1].

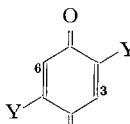
VII[⊖] ist nur unterhalb -60°, VIII[⊖] nur unterhalb -80°C beständig.

Diskussion der Messergebnisse. – Der Einfluss von Trimethylsilyl-Substituenten auf die π -Spinpopulation der Radikal-Anionen I[⊖]–VIII[⊖] 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 π -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 (II^\ominus) erörtert werden, da für das einfach substituierte Radikal-Anion I^\ominus die Zuordnung experimentell nicht gesichert ist. In Tab. 1 sind neben der Kopplungskonstante der Ringprotonen von II^\ominus auch die entsprechenden Werte des 1,4-Benzosemichinons (IX^\ominus) und seines 2,5-Bis-(*t*-butyl)-Derivats (X^\ominus) angegeben. Bezogen auf das unsubstituierte Semichinon IX^\ominus werden, wie ersichtlich, die π -Spinpopulationen an den Zentren 3 und 6 durch 2,5-Bis-(trimethylsilyl)-Substitution erhöht (II^\ominus), durch 2,5-Bis-(*t*-butyl)-Substitution dagegen erniedrigt (X^\ominus).

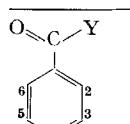
Tabelle 1. Kopplungskonstanten der Ringprotonen in 1,4-Benzosemichinon und in seinen 2,5-Bis-(*t*-butyl)- und Bis-(trimethylsilyl)-Derivaten

Y	$a_{\text{H}3} = a_{\text{H}6}$	Lösungsmittel/ Gegenion/Temp. (°C)	Ref.
	II^\ominus	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2,79
	IX^\ominus	H	2,37
	X^\ominus	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	2,24

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 berücksichtigt⁴⁾. Eine solche Akzeptorfunktion wird auch durch die Halbstufen-Reduktionspotentiale bestätigt [10]: 2,5-Bis-(trimethylsilyl)-*p*-benzochinon ($E_{1/2}^{\text{II}^\ominus \rightarrow \text{II}^\ominus} = 0,04$ 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 Trimethylsilylphenylketen (III $^\ominus$) sowie in den Radikal-Anionen des Benzaldehyds (XI) und des Acetophenons (XII).

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

Y	$a_{\text{H}2}$	$a_{\text{H}3}$	$a_{\text{H}4}$	$a_{\text{H}5}$	$a_{\text{H}6}$	Lösungsmittel/ Gegenion/Temp. (°C)	Ref.	
	III $^\ominus$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	4,28	1,02	5,25	1,02	3,15	DME/K $^\oplus$ /-80
	XI $^\ominus$	H	4,69	1,31	6,47	0,75	3,39	DMF/tBu ₄ N $^\oplus$ /+25
	XII $^\ominus$	CH ₃	{ 4,25 4,31	1,07 1,13	6,60 6,55	0,88 0,91	3,71 3,76	DMF/tBu ₄ N $^\oplus$ /+25 DME/tBu ₄ N $^\oplus$ /+25

⁴⁾ Verwendete Parameter: $\alpha_O = \alpha + 1,2\beta$ und $\beta_{CO} = 1,56\beta$ [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- π -Spinpopulation an den Zentren 2 bis 6 des Ringes ist im Trimethylsilylketyl III $^\ominus$ um 10–20 Proz. geringer als in den Radikal-Anionen XI $^\ominus$ und XII $^\ominus$. Wie HMO-Modelle zeigen⁴⁾, bewirkt die Akzeptorfunktion des Trimethylsilyl-Restes in III $^\ominus$ [11] eine Erhöhung der Spinpopulation in der Carbonyl-Gruppierung auf Kosten der Spinpopulation des Benzolringes. Verschiebungen der π -Spinpopulation von vergleichbarem Umfang beim Ersatz eines *t*-Butyl-Restes durch einen Trimethylsilyl-Rest wurden von JONES & WEST [12] auch bei rein aliphatischen Ketylen beobachtet⁵⁾.

Bemerkenswert ist, dass die beiden *ortho*-Protonen in III $^\ominus$ – wie die entsprechenden Ringprotonen in XI $^\ominus$ und XII $^\ominus$ – verschiedene Kopplungskonstanten aufweisen: $a_{H2} \neq a_{H6}$. 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 III $^\ominus$ lediglich auf eine nicht aufgelöste Differenz von a_{H3} und a_{H5} zurückzuführen ist.

C. Diimin-Derivate. Die ESR.-Spektren der Radikal-Anionen der beiden aliphatischen Diimin-Derivate IV $^\ominus$ und V $^\ominus$ wurden bereits in [3] eingehend diskutiert. Aus den in Tab. 3 angeführten ^{14}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- π -Spinpopulation in der Azogruppierung führt.

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

	Y	Z	a_{N1}	a_{N2}	$a_{N1} + a_{N2}$	Lösungsmittel/ Gegenion/Temp. (°C)	Ref.
Y							
N 1	XIII $^\ominus$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	8,25	8,25	16,50	THF/K $^\oplus$ /0 [3]
	IV $^\ominus$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	10,40	4,57	14,97	THF/K $^\oplus$ /0 [3]
N 2	V $^\ominus$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	6,25	6,25	12,50	THF/K $^\oplus$ /–80 [3]
Z	XIV $^\ominus$	C_6H_5	C_6H_5	4,84	4,84	9,68	DMSO- <i>t</i> BuOH/K $^\oplus$ /+ 25 [13]

Aufschlussreich ist auch ein Vergleich der ($a_{N1} + a_{N2}$)-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 π -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 π -Spinpopulation aufweist [14], wird durch eine Trimethylsilyl-Substitution

⁵⁾ Unseres Wissens ist dies – neben den Kurzmitteilungen [1] und [3] – die einzige Veröffentlichung über die Radikal-Anionen von Hetero- π -Verbindungen.

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

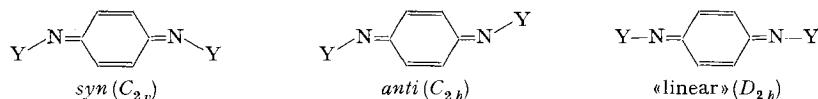
Tabelle 4. Kopplungskonstanten der ^{14}N -Kerne und der Ringprotonen im 1,4-Benzosemichinon-diimid und in einigen seiner N,N' -disubstituierten Derivate

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. ($^\circ\text{C}$)	Ref.
	VI $^\ominus$	Si(CH ₃) ₃	4,02	2,00	DME/K $^\oplus$ / -80 diese Arbeit
	XV $^\ominus$	H	5,10	1,96	DMSO/c / +25 [14]
	XVI $^\ominus$	CH(CH ₃) ₂	5,98	^{a)}	DME/K $^\oplus$ / -80 [5]
	XVII $^\ominus$	CN	4,15	{ 1,9 ^{b)} 1,5	DMF/Et ₄ N $^\oplus$ / +25 [15]
	XVIII $^\ominus$	SO ₂ C ₆ H ₅	4,1	{ 2,1 ^{b)} 1,6	DMF/Et ₄ N $^\oplus$ / +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}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 Si \leftarrow C _{α} Funktion eines solchen Substituenten.

Von Interesse ist ferner die Geometrie des N,N-Bis-(trimethylsilyl)-1,4-benzosemichinon-diimids (VI $^\ominus$)). Im allgemeinen ist für ein symmetrisch N,N-disubstituiertes Benzochinon-diimid sowohl das *syn*-(C_{2v}) als auch das *anti*-Isomere (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 ν ($> 10^7 \text{ s}^{-1}$) müsste ein «gemitteltes» Spektrum auftreten, das die Aufspaltungen durch zwei äquivalente ^{14}N -Kerne und vier äquivalente Ringprotonen aufweist (Typ A). Im Falle einer relativ tiefen Frequenz ν ($< 10^7 \text{ s}^{-1}$) würde man das Spektrum eines 1:1-Gemisches erhalten, in dem jedes der beiden Isomeren zu Aufspaltungen durch zwei äquivalente ^{14}N -Kerne und zwei Paare äquivalenter Protonen Anlass gibt (Typ B). Im Grenzbereich der Frequenz ν ($\approx 10^7 \text{ s}^{-1}$) sollten schliesslich anomale Hyperfeinstrukturen mit «alterierenden» Linienbreiten beobachtet werden, weil dann ν ungefähr so gross ist wie die Differenz in den entsprechenden Kopplungskonstanten der beiden Isomeren (in 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 ersten (A) gehören die Spektren von XV^\ominus und VI^\ominus ($\text{Y} = \text{H}$ bzw. $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), zum letzten (B) dagegen die von XVI^\ominus , XVII^\ominus und XVIII^\ominus ($\text{Y} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ bzw. CN bzw. $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$). Beim Ersatz der N-Wasserstoffatome durch schwere Gruppen nimmt somit die Frequenz ν 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 $\text{Si} \leftarrow n_\pi$ Rückbindung eine bedeutende Rolle zukommen dürfte. Eine solche Interpretation wird durch Halbstufen-Reduktionspotentiale und Protonenresonanz-Spektren 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*-phenylen diamins (VIII) sind keine Vergleiche mit den Radikal-Anionen entsprechender unsubstituierter und/oder alkylysubstituierter Verbindungen möglich, da weder Anilin und *p*-Phenyldiamin 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 $\text{Si} \rightarrow n_\pi$ Rückbindung ist es das Herausdrehen der Bis-(trimethylsilyl)-amino-Gruppierung aus der Benzol- π -Ebene, welches die Donatorfunktion des Aminostickstoffs erniedrigt. Auch hier sprechen andere Messresultate wie die Ionisierungsenergien und Elektronenspektren für die Richtigkeit einer solchen Interpretation [17]. Die π -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*-Xyols [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*-phenylen diamin (VIII) berichtet. Die Oxydation von VIII, welche angesichts der strukturellen Verwandtschaft von VIII $^\ominus$ mit dem WURSTER'schen Blau

(Radikal-Kation des *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylenamins), eine Erfolgschance haben sollte⁶⁾, scheiterte jedoch an der Empfindlichkeit der Si–N-Bindung. So lieferte die elektrolytische Oxydation von VIII (Lösungsmittel: DMF; Leitsalz: $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$; Temperatur: +25°C) das Radikal-Kation des unsubstituierten *p*-Phenylenamins, 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).
- 6) In Radikal-Kationen dürfte die Akzeptorfunktion des Trimethylsilyl-Substituenten ($\text{Si} \leftarrow n_\pi$) 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 Aromaten¹⁾

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

Forschungslaboratorien der TAP-Abteilung
CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basell

(12. IX. 69)

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

¹⁾ Schweizer Patentanmeldungen vom 14. Juli 1967 und 6. Juni 1968.