

Abb. 2. Photoelektron-Spektren von 2-Trimethylsilyl- und 2-Methylpyridin in willkürlichen Intensitätseinheiten.

wirkende ($\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$)-Rückbindung tritt wegen der fehlenden Überlappung nicht auf^[5]. Die gegenüber dem Methyl-Derivat unveränderte Lage der π_3 -Bande bestätigt hingegen die eingangs diskutierte ($\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$)-Rückbindung, welche den Donor-Effekt einer Trimethylsilyl- auf den einer Methylgruppe reduziert^[7]. Die breite Bande zwischen 9.5 bis 11 eV ist vor allem durch die σ -Orbital-Ionisation des Trimethylsilylrestes ($\text{IP}_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3} = 9.98 \text{ eV}$ ^[10]) bedingt.

Eingegangen am 24. April 1969 [Z 10a]

[*] Prof. Dr. E. Heilbronner und Dipl.-Chem. V. Hornung
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

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

[1] 1. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie, zugleich 17. Mitteilung über d-Orbitaleffekte in sili-
ciumsubstituierten π -Elektronensystemen. Diese Arbeit wurde
vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 4651) und von
der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. — 16. Mit-
teilung: H. Bock u. H. Alt, Chem. Ber. 102, 1534 (1969).

[2] M. F. Amr El-Sayed, M. Kasha u. Y. Tanaka, J. chem. Physics 34, 334 (1961).

[3] M. I. Al-Joboury u. D. W. Turner, J. chem. Soc. (London) 1964, 4434.

[4] J. N. Murrell: The Theory of the Electronic Spectra of Or-
ganic Molecules. Methuen, London 1963, S. 176.

[5] Vgl. z. B. H. Bock, H. Alt u. H. Seidl, J. Amer. chem. Soc. 91,
355 (1969); Angew. Chem. 80, 906 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 885 (1968).

[6] F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt u. H. Seidl, Helv. chim. Acta 51, 707 (1968).

[7] Vgl. z. B. H. Bock u. H. Seidl, J. organometallic Chem. 13,
87 (1968); Chem. Ber. 101, 2815 (1968).

[8] L. Goodman, A. H. Konstam u. L. H. Sommer, J. Amer. chem. Soc. 87, 1012 (1965).

[9] D. W. Turner, Tetrahedron Letters 1967, 3419.

[10] G. G. Hess, F. W. Lampe u. L. H. Sommer, J. Amer. chem. Soc. 87, 5327 (1965).

[11] Die Photoelektron-Spektren wurden auf einem modifizierten Gerät der Fa. Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) aufge-
nommen.

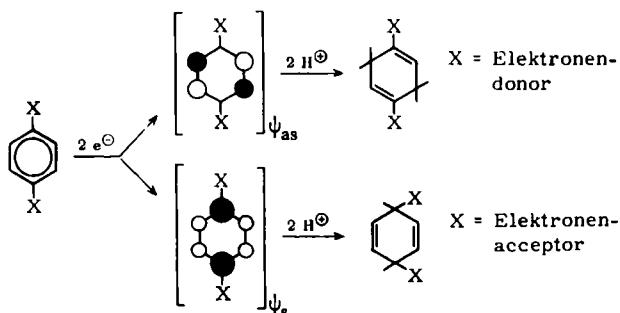
Durch ($\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$)-Wechselwirkungen kontrollierte Birch-Reduktionen trimethylsilyl-substituierter Aromaten^[1]

Von H. Alt, E. R. Franke und H. Bock [*]

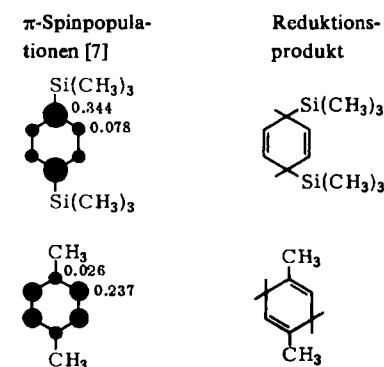
Silyl- und Alkyl-Substituenten beeinflussen das unterste un-
besetzte Molekülorbital ψ_{-1} von π -Elektronensystemen ent-
gegengesetzt: Halbstufen-Reduktionspotentiale^[2] und ESR-
Kopplungskonstanten^[3] belegen, daß Alkylgruppen als

Elektronendonoren wirken, während der stärkere pos-
itiv induktive Effekt von Silyl-Gruppen durch eine gekop-
pelte ($\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$)-Acceptorfunktion der unbesetzten Silicium-
Atomorbitale überkompensiert wird. Trimethylsilyl-Substi-
tuenten stabilisieren deshalb Anionen, in denen das Molekül-
orbital ψ_{-1} besetzt ist. ($\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$)-Wechselwirkungen sollten
infolgedessen auch Reaktionen von π -Systemen, die anioni-
sche Übergangszustände oder Zwischenstufen durchlaufen,
produktbestimmend kontrollieren.

Eine geeignete Modellreaktion ist die Birch-Reduktion aro-
matischer Verbindungen, bei der als Zwischenprodukte Di-
anionen oder Radikal-anionen auftreten, die kinetisch kon-
trolliert an der Stelle größter Elektronendichte protoniert
werden^[4]. Für mono- oder 1,4-disubstituierte Benzole sind —
je nachdem, ob sich die Elektronen in das antisymmetrische
 ψ_{as} oder das symmetrische ψ_s der antibindenden e_{2u} -Mole-
külorbitalen einlagern^[3] — zwei verschiedene Reduktions-
produkte möglich.

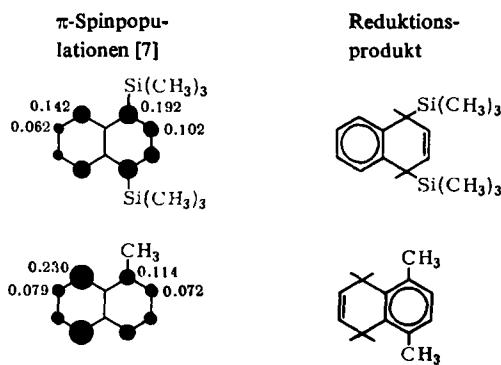


Für Radikal-anionen ist die Elektronendichtheverteilung im
einfach besetzten Molekülorbital ψ_{-1} den ESR-Kopplungs-
konstanten a_H zu entnehmen, die nach der McConnell-Be-
ziehung $a_H = |Q| \rho_\mu^\pi$ ^[5] den π -Spinpopulationen und damit
innerhalb der HMO-Näherung den Koeffizientenquadrate
($c_{-1\mu}^{\text{HMO}}$)² an den einzelnen Zentren μ proportional sind. Aus
den so erhältlichen „experimentellen MO-Bildern“ sollten
sich daher bei alternierenden Aromaten die Stellen größter
Elektronendichte und damit auch die Strukturen der Birch-
Reduktionsprodukte voraussagen lassen. In der Tat isoliert
man bei der Umsetzung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol mit
Natrium und Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak^[6]
übereinstimmend mit den ESR-Daten^[3] ausschließlich das
wegen der ($\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$)-Acceptorfunktion zu erwartende 1,4-
Dihydro-Derivat; aus *p*-Xylol entsteht dagegen wegen der
Elektronendonorfunktion der Alkylgruppen bekanntlich^[4]
die 2,5-Dihydro-Verbindung.

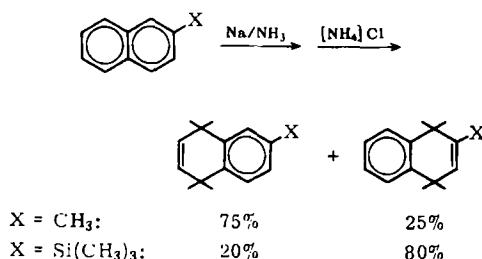


Die monosubstituierten Benzole ($X = \text{CH}_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$) werden
analog reduziert.

Bei der Birch-Reduktion von Silyl- und Alkylnaphthalinen werden die Elektronen jeweils in das gleiche Molekülorbital
 ψ_6 eingelagert. Alkyl-Donor- und Silyl-Acceptor-substituenten
bewirken jedoch nach den ESR-Daten^[3,8] unterschiedliche
Elektronendichtheverteilungen, so daß beim 1,4-Dime-
thyl-Derivat der unsubstituierte, beim 1,4-Bis(trimethylsilyl)-
Derivat hingegen ausschließlich der substituierte Ring redu-
ziert wird.



Wiederum erhält man für die 1-substituierten Naphthaline analoge Ergebnisse. Die 2-substituierten Naphthaline, bei denen nach den HMO-Koeffizienten ($c_{61}^2 = 0.181$, $c_{62}^2 = 0.069$) ein wesentlich geringerer dirigierender Einfluß der Substituenten zu erwarten ist, ergeben Isomerengemische.



Den unterschiedlichen Isomerenverhältnissen sind jedoch wiederum die gegensätzlichen elektronischen Effekte von Alkyl- und Silyl-Substituenten zu entnehmen.

Insgesamt bestätigen die aus den ESR-Spinpopulationen voraussagbaren Strukturen der Reaktionsprodukte, daß die anionischen Zwischenstufen der Birch-Reduktion jeweils an den Zentren größter Elektronendichte protoniert werden. Die verschiedenartigen Dihydro-Derivate alkyl- und silyl-substituierter Aromaten bestätigen präparativ die bereits durch physikalische Messungen [2, 3] nachgewiesene ($\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$)-Acceptorfunktion von Trimethylsilyl-Gruppen.

Eingegangen am 8. Mai 1969 [Z 10b]

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

[1] 18. Mitteilung über d-Orbitaleffekte in siliciumsubstituierten π -Elektronensystemen. – 17. Mitteilung: E. Heilbronner, V. Horning, H. Bock u. H. Alt, Angew. Chem. 81, 537 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 7 (1969).

[2] Vgl. H. Bock u. H. Alt, Angew. Chem. 79, 932 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 941 (1967); H. Bock, H. Alt u. H. Seidl, Angew. Chem. 80, 906 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 885 (1968); J. Amer. chem. Soc. 91, 355 (1969).

[3] H. Alt, H. Bock, F. Gerson u. J. Heinzer, Angew. Chem. 79, 933 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 941 (1967); F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt u. H. Seidl, Helv. chim. Acta 51, 707 (1968); A. Carrington, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 17, 67 (1963).

[4] W. Hückel, Fortschr. chem. Forsch. 6, 197 (1966).

[5] H. M. McConnell, J. chem. Physics 24, 632 (1956).

[6] W. Hückel u. H. Bretschneider, Liebigs Ann. Chem. 540, 157 (1939).

[7] Berechnet mit $Q = 22.5$ Gauß; ρ_1^π und ρ_4^π wurden näherungsweise aus der Differenz zu 1 bestimmt.

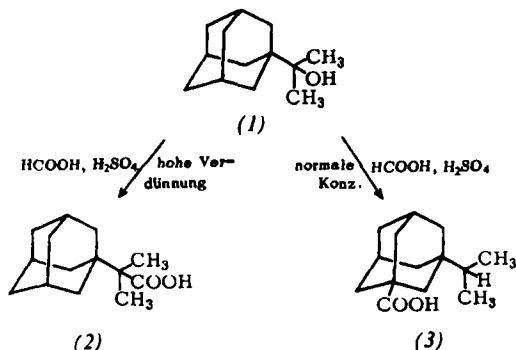
[8] F. Gerson, B. Weidmann u. E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 47, 1951 (1964).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Neue Entwicklungen in der Chemie der Adamantane und der diamantoiden Moleküle

Von P. v. R. Schleyer [*]

Bei Adamantanen kommen intermolekulare Hydridverschiebungen sehr häufig vor. Unter normalen Koch-Haaf-Bedingungen wird (1) in (3) überführt [1]; liegt (1) in hoher Verdünnung vor, so wird bei gleicher Reaktionsführung die



nicht umgelagerte Verbindung (2) gebildet. Die Verdünnung sollte keinen Einfluß haben, wenn die Umlagerung von (1) in den Carboniumion-Vorläufer von (3) unimolekular ist; dagegen sollte die Verdünnung eine bimolekulare, intermolekulare Hydridverschiebung hemmen.

Dieses Verhalten gilt allgemein. Unter normalen Bedingungen bildet sich bei der Koch-Haaf-Reaktion aus 2-Adamantanol nur Adamantan-1-carbonsäure, während bei hoher Verdünnung die nicht umgelagerte Adamantan-2-carbonsäure entsteht [2]. Dies zeigt, daß 1,2-Hydridverschiebungen unter diesen Bedingungen nicht intramolekular ablaufen.

Obwohl es viele Fälle scheinbarer 1,2-Verschiebungen in der Adamantanchemie gibt, z.B. die gegenseitige Umwandlung von 1- und 2-Adamantanol (in Schwefelsäure) [3], nehmen wir an, daß diese Verschiebungen nicht durch eine einfache intramolekulare Umlagerung (4) \rightleftharpoons (5) zu beschreiben sind. Die Beziehung zwischen den unbesetzten Orbitalen und den wandernden Gruppen ist in (4) und (5) sehr ungünstig, und der Übergangszustand der 1,2-Verschiebung ist stark verzerrt.

Direkte Beispiele für die Unmöglichkeit einfacher intramolekularer 1,2-Verschiebungen, die bei Adamantanen vorkommen sollen, werden durch NMR-Untersuchungen mit stabilen Adamantylketionen in SbF_5 -Lösung geliefert [4]. Obwohl

[*] Prof. Dr. P. v. R. Schleyer
 Department of Chemistry, Princeton University
 Princeton, N.J. (USA)
 z. Zt. Organisch-Chemisches Institut der Universität
 8 München 2, Karlstraße 23

[1] E. Wiskott u. D. Raber, unveröffentlicht; H. Stetter, unveröffentlicht.

[2] L. Lam, unveröffentlicht; J. Burkhard, J. Vais u. S. Landa, Z. Chem. 9, 29 (1969).

[3] H. W. Geluk u. J. L. M. A. Schlatmann, Tetrahedron 24, 5361, 5369 (1968); Recueil Trav. chim. Pays-Bas 88, 13 (1969); M. A. McKervey, J. R. Alford, J. F. McGarrity u. E. J. F. Rea, Tetrahedron Letters 1968, 5165.

[4] L. Lam, J. L. Fry u. V. Buß, unveröffentlichte Versuche in Zusammenarbeit mit G. Olah u. G. Mateescu.