

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

wirkende ( $\text{Si} \leftarrow n$ )-Rückbindung tritt wegen der fehlenden Überlappung nicht auf<sup>[5]</sup>. Die gegenüber dem Methyl-Derivat unveränderte Lage der  $\pi_3$ -Bande bestätigt hingegen die eingangs diskutierte ( $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ )-Rückbindung, welche den Donor-Effekt einer Trimethylsilyl- auf den einer Methylgruppe reduziert<sup>[7]</sup>. Die breite Bande zwischen 9.5 bis 11 eV ist vor allem durch die  $\sigma$ -Orbital-Ionisation des Trimethylsilylrestes ( $\text{IP}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 9.98 \text{ eV}$ <sup>[10]</sup>) 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 siliciumsubstituierten  $\pi$ -Elektronensystemen. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 4651) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 16. Mitteilung: 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 Organic 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) aufgenommen.

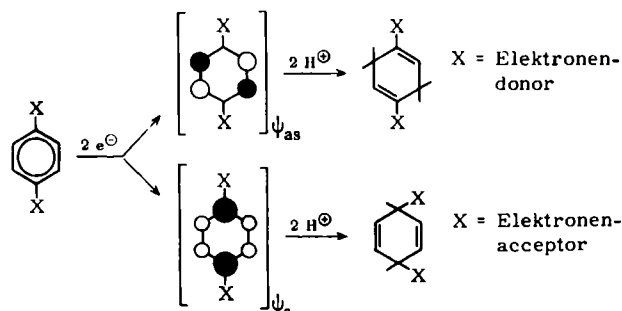
## Durch ( $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ )-Wechselwirkungen kontrollierte Birch-Reduktionen trimethylsilyl-substituierter Aromaten<sup>[1]</sup>

Von H. Alt, E. R. Franke und H. Bock<sup>[\*]</sup>

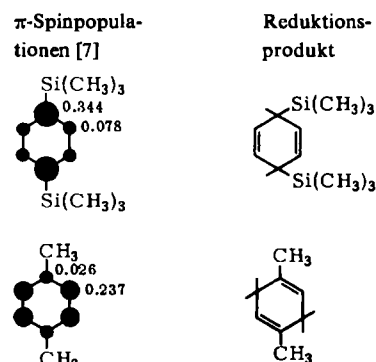
Silyl- und Alkyl-Substituenten beeinflussen das unterste unbesetzte Molekülorbital  $\psi_{-1}$  von  $\pi$ -Elektronensystemen entgegengesetzt: Halbstufen-Reduktionspotentiale<sup>[2]</sup> und ESR-Kopplungskonstanten<sup>[3]</sup> belegen, daß Alkylgruppen als

Elektronendonoren wirken, während der stärkere positiv induktive Effekt von Silyl-Gruppen durch eine gekoppelte ( $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ )-Acceptorfunktion der unbesetzten Silicium-Atomorbitale überkompensiert wird. Trimethylsilyl-Substituenten stabilisieren deshalb Anionen, in denen das Molekülorbital  $\psi_{-1}$  besetzt ist. ( $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ )-Wechselwirkungen sollten infolgedessen auch Reaktionen von  $\pi$ -Systemen, die anionische Übergangszustände oder Zwischenstufen durchlaufen, produktbestimmend kontrollieren.

Eine geeignete Modellreaktion ist die Birch-Reduktion aromatischer Verbindungen, bei der als Zwischenprodukte Dianionen oder Radikalanionen auftreten, die kinetisch kontrolliert an der Stelle größter Elektronendichte protoniert werden<sup>[4]</sup>. Für mono- oder 1,4-disubstituierte Benzole sind – je nachdem, ob sich die Elektronen in das antisymmetrische  $\psi_{as}$  oder das symmetrische  $\psi_s$  der antibindenden  $e_{2u}$ -Molekülorbitale einlagern<sup>[3]</sup> – zwei verschiedene Reduktionsprodukte möglich.

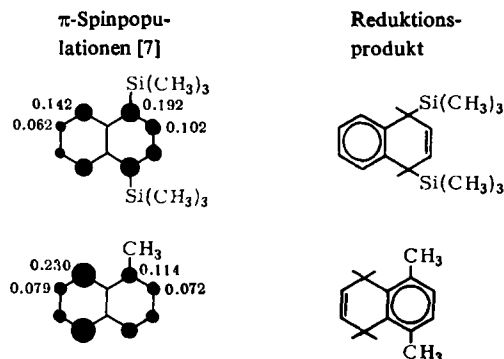


Für Radikalanionen ist die Elektronendichteverteilung im einfach besetzten Molekülorbital  $\psi_{-1}$  den ESR-Kopplungskonstanten  $a_H$  zu entnehmen, die nach der McConnell-Beziehung  $a_H = |Q| \rho_\mu^\pi$ <sup>[5]</sup> den  $\pi$ -Spinpopulationen und damit innerhalb der HMO-Näherung den Koeffizientenquadranten ( $c_{-1\mu}^{\text{HMO}}$ )<sup>2</sup> an den einzelnen Zentren  $\mu$  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<sup>[6]</sup> übereinstimmend mit den ESR-Daten<sup>[3]</sup> 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<sup>[4]</sup> die 2,5-Dihydro-Verbindung.

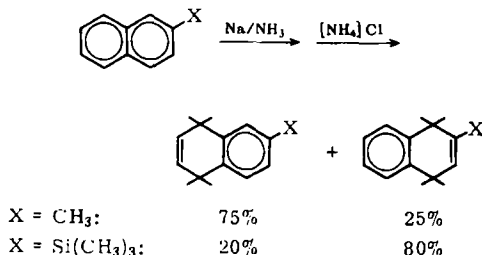


Die monosubstituierten Benzole ( $\text{X} = \text{CH}_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) werden analog reduziert.

Bei der Birch-Reduktion von Silyl- und Alkyl-naphthalinen werden die Elektronen jeweils in das gleiche Molekülorbital  $\psi_6$  eingelagert. Alkyl-Donor- und Silyl-Acceptor-substituenten bewirken jedoch nach den ESR-Daten<sup>[3,8]</sup> unterschiedliche Elektronendichteverteilungen, so daß beim 1,4-Dimethyl-Derivat der unsubstituierte, beim 1,4-Bis(trimethylsilyl)-Derivat hingegen ausschließlich der substituierte Ring reduziert 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<sup>[2,3]</sup> 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

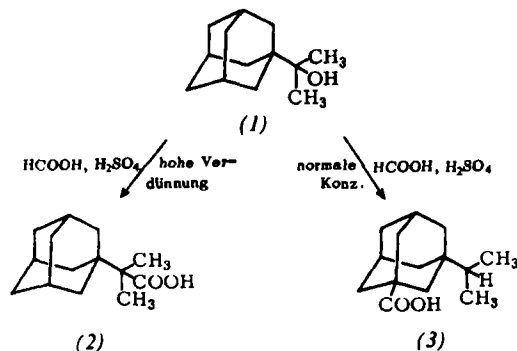
- [1] 18. Mitteilung über d-Orbitaleffekte in siliciumsubstituierten  $\pi$ -Elektronensystemen. – 17. Mitteilung: E. Heilbronner, V. Hornung, H. Bock u. H. Alt, *Angew. Chem.* 81, 537 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, Heft 7 (1969).
- [2] Vgl. H. Bock u. H. Alt, *Angew. Chem.* 79, 932 (1967); *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;  $\rho_1^\pi$  und  $\rho_4^\pi$  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<sup>[1]</sup>; liegt (1) in hoher Verdünnung vor, so wird bei gleicher Reaktionsführung die



[\*] 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.

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<sup>[2]</sup>. 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)<sup>[3]</sup>, 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 Adamantylkationen in  $\text{SbF}_5$ -Lösung geliefert<sup>[4]</sup>. Obwohl

[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. Schlattmann, *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.