

Radikationen, XIX<sup>1,2)</sup>

## Einelektronen-Oxidationen (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>-substituierter Benzole in der Gasphase und in Lösung

Hans Bock\* und Wolfgang Kaim<sup>3)</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

Eingegangen am 20. Januar 1978

Trimethylsilylmethyl-Gruppen stabilisieren als Donatorsubstituenten insbesondere Radikalkationen. Dies verdeutlichen die teils ungewöhnlich niedrigen 1. und 2. Ionisierungsenergien (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>-substituierter Benzole, die sich mit einem erweiterten Störungsmodell parametrisieren und mit den 1. und 2. Charge-Transfer-Anregungsenergien ihrer TCNE-Komplexe korrelieren lassen. Geeignet substituierte Benzolderivate, deren 1. Ionisierungsenergie 7.8 eV unterschreitet, können mit AlCl<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> selektiv oxidiert werden. Hochaufgelöste ESR-Spektren belegen Spindelokalisation und liefern – zusammen mit PE- und CT-Spektren – zusätzlich Informationen über die Vorzugskonformation sowie über die Beweglichkeit der Substituentengruppen in den sterisch überfüllten Benzol-Radikalkationen.

Radical Ions, XIX<sup>1,2)</sup>

### One-Electron Oxidations of (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>-Substituted Benzenes in the Gaseous Phase and in Solution

Trimethylsilylmethyl groups are donor substituents capable of stabilizing especially radical cations. This is illustrated by the partly unusually low 1. and 2. ionization energies of (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>-substituted benzene derivatives, which can be parametrized within an extended perturbation model and correlated with the 1. and 2. charge transfer excitation energies of their TCNE complexes. Suitably substituted benzene derivatives with first ionization potentials below 7.8 eV can be oxidized selectively with AlCl<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>. High-resolution ESR spectra confirm spin delocalization and – together with PE and CT spectra – yield additional information on the preferred conformation and on the mobility of the substituent groups in the sterically overcrowded benzene radical cation.

Elektronenreiche aromatische  $\pi$ -Systeme lassen sich allgemein zu beständigen Radikalkationen oxidieren<sup>4-6)</sup>. Die Oxidation gelingt nicht nur bei polycyclisch kon-

<sup>1)</sup> XVIII. Mittel.: W. Kaim, H. Bock und H. Nöth, Chem. Ber. 111, 3276 (1978). Zugleich 75. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften; 74. Mittel.: G. Fritz, E. Matern, H. Bock und G. Brähler, Z. Anorg. Allg. Chem. 439, 173 (1978).

<sup>2)</sup> Vorläufige Mitteilung: H. Bock, W. Kaim und H. E. Rohwer, J. Organomet. Chem. 135, C 14 (1977).

<sup>3)</sup> Teil der Dissertation W. Kaim, Univ. Frankfurt 1977.

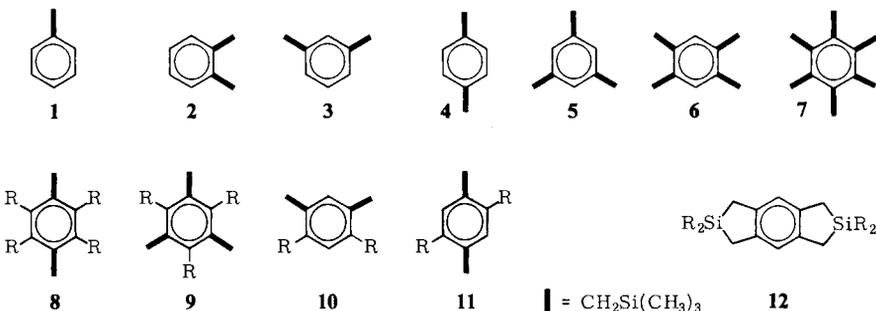
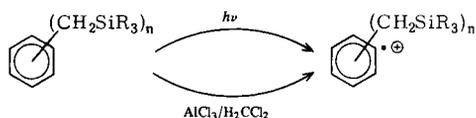
<sup>4)</sup> A. J. Bard, A. Ledwith und H. J. Shine in Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 13, Ed. V. Gold und D. Bethell, Academic Press, London 1976.

<sup>5)</sup> F. Gerson, Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

<sup>6)</sup> K. Scheffler und H. B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, Springer Verlag, Berlin 1970.

densierten Kohlenwasserstoffen, sondern bereits bei Benzol-Derivaten mit Elektronen-paar-Donatorsubstituenten wie  $R_2N$ -, RO- oder RS-Gruppen<sup>5,6</sup>). Die stabilisierende Wirkung von Alkylgruppen ist geringer: um Polyalkylbenzol-Radikalkationen zu erzeugen, bedarf es extremer Oxidationsmethoden wie  $H_2SO_4/SO_3$ <sup>7</sup>) oder  $Co(Ac)_3$  in einem Durchflußsystem<sup>8</sup>). Die „hyperkonjugative“<sup>9</sup>)  $\sigma_{XY}/\pi$ -Wechselwirkung und damit die Radikalkation-Stabilisierung läßt sich jedoch durch Substituenten mit elektronenreichen  $\sigma_{XY}$ -Bindungen wie  $(H_3C)_3SiCH_2$ -Gruppen erheblich steigern<sup>2,3,10</sup>).

Im folgenden wird über Einelektronen-Oxidation in der Gasphase und in Lösung von trimethylsilylmethyl-substituierten Benzolen mit folgenden Substitutionsmustern berichtet ( $R = CH_3$ ):



Die  $(H_3C)_3SiCH_2$ -substituierten Benzol-Derivate weisen meist außergewöhnlich niedrige erste Ionisierungsenergien<sup>2,11,12</sup>) und daher so geringe Oxidationspotentiale auf, daß sich aus ihnen mit  $AlCl_3/H_2CCl_2$ -Lösung<sup>2,3</sup>) beständige Radikalkationen erzeugen lassen. Die ESR-spektroskopische Analyse der Spinverteilung, der Vorzugskonformationen und Beweglichkeiten schließt die beobachteten <sup>29</sup>Si-Kopplungskonstanten ( $I = 1/2$ , Häufigkeit 4,7%) ein und stützt die Annahme  $\sigma_{Csi}/\pi$ -hyperkonjugativer Ladungsdelokalisation für die hier vorgestellten Verbindungen.

### A) Photoelektronenspektren – Ionisation in der Gasphase

Die PE-Spektren der  $R_3SiCH_2$ -substituierten Benzol-Derivate 1–12 zeigen 3 voneinander abgesetzte Bandengruppen (Abb. 1, A). Im niederenergetischen Bereich (Abb. 1, B)

<sup>7</sup>) M. K. Carter und G. Vincow, J. Chem. Phys. **47**, 302 (1967).

<sup>8</sup>) R. M. Dessau, S. Shih und E. I. Heiba, J. Am. Chem. Soc. **92**, 412 (1970).

<sup>9</sup>) R. S. Mulliken, C. A. Riecke und W. Brown, J. Am. Chem. Soc. **63**, 41 (1941).

<sup>10</sup>) Vgl. z. B. C. G. Pitt, J. Organomet. Chem. **61**, 49 (1973), oder H. Bock und B. G. Ramsey, Angew. Chem. **85**, 773 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 734 (1973).

<sup>11</sup>) H. Bock und H. Alt, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1569 (1970); vgl. auch H. Bock, H. Alt und H. Seidl, Chem. Ber. **101**, 2815 (1968).

<sup>12</sup>) C. G. Pitt und H. Bock, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 28.

erscheinen die beiden  $\pi$ -Ionisierungen verschoben und aufgespalten entsprechend dem Substituentenmuster. Unter der wenig strukturierten Bande zwischen 10 und 11 eV liegen die  $\sigma_{\text{CSi}}$ - und die  $\sigma_{\text{CC}}$ -Ionisierungen. Die dritte breite Bande im Bereich von 12–16 eV ist den  $\sigma_{\text{CH}}$ -Ionisierungen zuzuordnen.

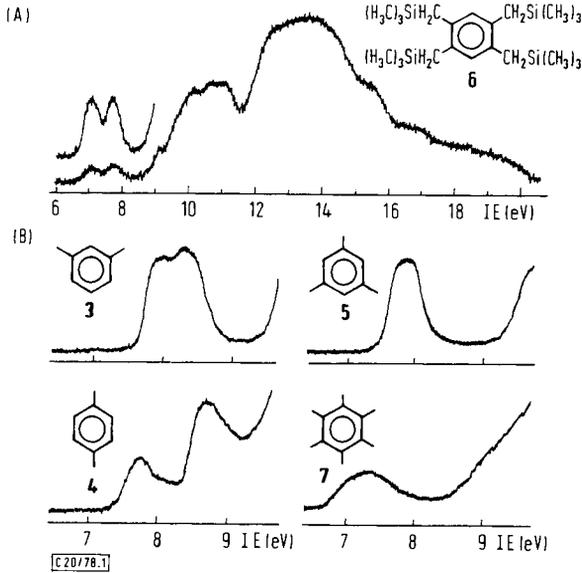


Abb. 1. (A) He(I)-Photoelektronenspektrum von 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilylmethyl)benzol (6) und (B) niederenergetischer PES-Bereich der  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiH}_2\text{C}$ -substituierten Benzole 3, 4, 5 und 7

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien  $\text{IE}_{1,2}^v$  (eV) methyl- und trimethylsilylmethyl-substituierter Benzole

Substitutionsmuster								
$\text{IE}_1$ (eV)	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 9.24	8.35 <sup>12)</sup>	8.05	8.05	7.75	7.85	7.10	7.40
	$\text{CH}_3$ <sup>13)</sup>	8.84	8.56	8.55	8.44	8.41	8.05	7.85
$\text{IE}_2$ (eV)	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 9.24	9.00 <sup>12)</sup>	8.55	8.40	8.75	7.85	7.75	7.40
	$\text{CH}_3$ <sup>13)</sup>	9.15	9.00	9.00	9.05	8.41	8.55	7.85

Lage und Aufspaltung der beiden niederenergetischen  $\pi$ -Ionisierungsbanden (Abb. 1 und Tab. 1) kann durch ein HMO-Störungsmodell 1. Ordnung

$$\delta \epsilon_{ij}^{\text{HMO}} = \sum_{\mu} (c_{j\mu}^{\text{HMO}})^2 \delta \alpha_{\mu}$$

<sup>13)</sup> Vgl. z. B. L. L. Miller, G. D. Nordblom und E. A. Mayer, J. Org. Chem. 37, 916 (1972).

rationalisiert werden<sup>14,15</sup>), nach welchem bei konstanter Substituentenstörung  $\delta\alpha_X$  an den Zentren  $\mu$  die Orbitalenergiedifferenz  $\delta\epsilon_j$  den HMO-Koeffizientenquadraten  $(c_{j\mu}^{\text{HMO}})^2$  proportional sein sollte (Abb. 2).

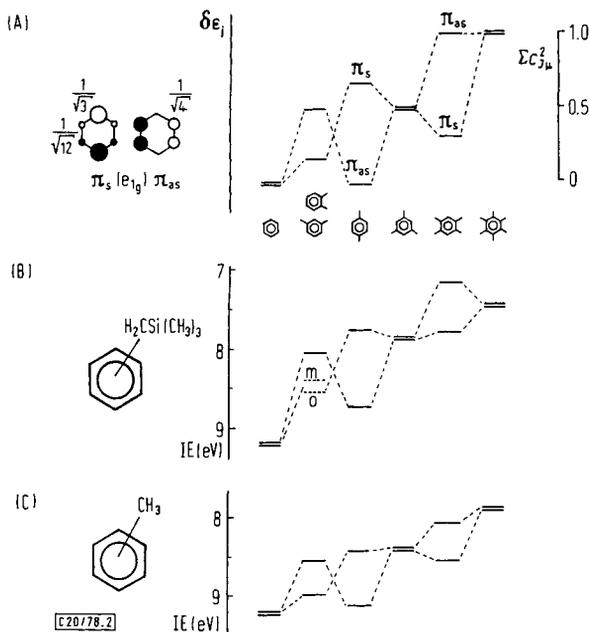


Abb. 2. (A) HMO-Störungsmodell für die Benzol- $\pi(e_{1g})$ -Orbitale  $\delta\epsilon_j^{\text{HMO}} = \sum_{\mu} (c_{j\mu}^{\text{HMO}})^2 \delta\alpha_X$  bei konstanter Störung  $\delta\alpha_X$  und  $\pi$ -Ionisierungsenergien  $\text{IE}_{1,2}(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ - (B) sowie methylsubstituierter (C) Benzol-Derivate

Der Radikalkation- $\pi$ -Zustandsvergleich unter der Näherungsannahme  $\Delta\text{IE}_{\pi} \sim \delta\epsilon_j^{\text{HMO}}$  zeigt, daß erwartete (Abb. 2, A) und beobachtete (Abb. 2, B und C) Differenzen einander entsprechen. Abweichungen finden sich insbesondere bei den tetra- und bei den hexasubstituierten Derivaten und legen nahe, daß insbesondere die starke  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -Störung nur näherungsweise als additiv angenommen werden darf. Die Parametrisierung wird vorteilhaft nach einer von *Klessinger*<sup>14)</sup> für Benzolderivate vorgeschlagenen Erweiterung

$$\text{IE}_n^v = 9.24 - \left[ \sum_{\mu} (c_{j\mu}^{\text{HMO}})^2 \delta\alpha_X + \sum_X \Delta\sigma_X \right] \quad (1)$$

vorgenommen, welche zusätzlich induktive  $\sigma$ -Störparameter  $\Delta\sigma_X$  einführt. Diese lassen sich aus den Abweichungen  $\Delta\text{IE} = \text{IE}_1(\text{C}_6\text{H}_6) - \text{IE}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{X})$  oder  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{X}$  der 1- oder 1,4-substituierten Derivate bestimmen (Tab. 1), da das zugehörige  $\pi_{as}(e_{1g})$ -Benzolorbital (Abb. 2) am Substitutionszentrum  $c_{j\mu}^{\text{HMO}} \equiv 0$  aufweist. Einsetzen von  $\Delta\sigma_X$  in obige

<sup>14)</sup> M. *Klessinger*, *Angew. Chem.* **84**, 545 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 525 (1972).

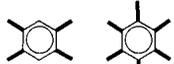
<sup>15)</sup> Vgl. z. B. B. E. *Heilbronner* und H. *Bock*, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1970.

Gleichung zusammen mit den PES-Ionisierungsenergien  $IE_n^x$  und den Koeffizientensummen  $\Sigma (c_{J\mu}^{HMO})^2$  (Tab. 2) liefert als ausgemittelte Störparameter:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{CH_2Si(CH_3)_3} &= 0.24 \text{ eV} & \delta\alpha_{CH_2Si(CH_3)_3} &= 1.33 \text{ eV} \\ \Delta\sigma_{CH_3} &= 0.09 \text{ eV} & \delta\alpha_{CH_3} &= 0.86 \text{ eV} \end{aligned} \quad (2)$$

Mit diesen lassen sich die Ionisierungsenergien methylierter Benzole innerhalb der Meßgenauigkeit, die der stärker gestörten  $(H_3C)_3SiCH_2$ -Derivate – mit Ausnahme des sechsfach substituierten – auf  $\pm 0.2$  eV reproduzieren (Tab. 2).

Tab. 2. Erwartungswerte  $IE_n^{ber}$  (eV) für methyl- und trimethylsilylmethyl-substituierte Benzole nach einem erweiterten HMO-Störungsmodell

Substitutionsmuster						
$\Sigma (c_{J\mu}^{HMO})^2$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	1
$IE_1^{ber}$ (eV)						
$CH_2Si(CH_3)_3$	8.56	8.10	8.10	7.87	7.86	6.95 (6.47)
$CH_3$	8.86	8.63	8.63	8.49	8.54	8.02 7.84
$\Sigma (c_{J\mu}^{HMO})^2$	0	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$ 1
$IE_2^{ber}$ (eV)						
$CH_2Si(CH_3)_3$	9.00	8.54	8.54	8.76	7.86	7.84 (6.47)
$CH_3$	9.15	8.92	8.92	9.06	8.54	8.59 7.84

Die Störparameter  $\Delta\sigma_x$  und  $\delta\alpha_x$  illustrieren, daß  $(H_3C)_3SiCH_2$ -Substituenten die bei Ionisierung resultierenden Kationen weit besser stabilisieren als Methylgruppen. So weist das Durol-Derivat **6** mit  $IE_1 = 7.10$  eV sogar eine niedrigere erste Ionisierungsenergie auf als *p*-Phenylendiamin ( $IE_1 = 7.3$  eV<sup>16)</sup> oder Pyren ( $IE_1 = 7.4$  eV<sup>17)</sup>). Der enorme Donatoreffekt von  $(H_3C)_3SiCH_2$ -Substituenten führt auch zu den Abweichungen vom einfachen Störungsmodell 1. Ordnung, die nur mit Hilfe der Zusatzparameter  $\Delta\sigma_x$  erfaßt werden können: Beispielsweise wird die 2.  $\pi$ -Ionisierungsenergie des 1,4-disubstituierten Derivates **4** – wie für Benzol selbst – bei 9.24 eV erwartet, jedoch um 0.5 eV abgesenkt beobachtet.

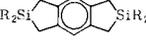
Der insgesamt zufriedenstellende  $\pi$ -Zustandsvergleich anhand des erweiterten Störungsmodells setzt vergleichbare Struktur und insbesondere gleichartige konformative Anordnung der Trimethylsilylmethyl-Substituenten voraus. Nach *Stuart/Briegleb*-Kalottenmodellen sollten bei sterisch überfüllten  $(H_3C)_3SiCH_2$ -Derivaten wie **2** oder **7** die  $\sigma_{CSi}$ -Bindungen senkrecht zur  $\pi$ -Knotenebene stehen – optimal für eine hyperkonjugative Ladungsübernahme durch  $(H_3C)_3SiCH_2$ -Substituenten.

Die PE-Spektren der zusätzlich kernmethylierten Derivate liefern zusätzliche Informationen: So werden die  $\pi$ -Ionisierungsenergien der gemischt methyl- und trimethylsilylmethyl-substituierten Verbindungen 1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-bis(trimethylsilylmethyl)-

<sup>16)</sup> D. G. Streets, W. E. Hall und G. P. Ceasar, Chem. Phys. Lett. **17**, 90 (1972).

<sup>17)</sup> R. Boschi und W. Schmidt, Tetrahedron Lett. **1972**, 2577.

Tab. 3. 1. und 2. vertikale Ionisierungsenergien  $IE_{1,2}^v$  (eV) gemischt methyl- und trimethylsilylmethyl-substituierter Benzolderivate ( $R = CH_3$ ,  $| = CH_2Si(CH_3)_3$ )

Substitutionsmuster						
$IE_1$ (eV)	7.25	7.40	8.05	7.95	7.70	7.80
$IE_2$ (eV)	7.65	7.40	8.55	8.45	8.35	8.30

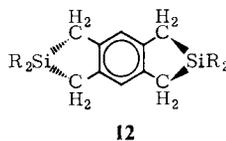
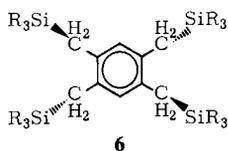
benzol (**8**) und 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(trimethylsilylmethyl)benzol (**9**) weiter erniedrigt (Tab. 3). Beim Radikalkation- $\pi$ -Zustandsvergleich fällt die Differenz  $IE_1$  (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) –  $IE_2$  (**8**) = 8.05 – 7.65 = 0.4 eV (Tab. 3) ins Auge: Nach dem HMO-Modell (Abb. 2) verläuft durch die  $(CH_3)_3SiCH_2$ -Substitutionszentren eine Knotenebene ( $c_{j\mu}^{HMO} = 0$ ), und es bedarf der zusätzlichen Störparameter  $\Delta\sigma_X$  um diesen Effekt zu erfassen:

$$IE_n^v = 9.24 - \left[ \sum_{\mu} (c_{j\mu}^{HMO})^2 (\delta\alpha_{CH_2Si(CH_3)_3} + \delta\alpha_{CH_3}) + \sum_{\mu} \Delta\sigma_{CH_2Si(CH_3)_3} + \sum_{\mu} \Delta\sigma_{CH_3} \right]$$

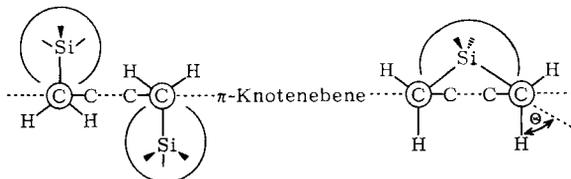
$$IE_1 = 9.24 - \left[ \frac{2}{3}(1.33) + \frac{1}{3}(0.86) + 2(0.24) + 4(0.09) \right] = 7.23 \text{ eV} \quad (3)$$

$$IE_2 = 9.24 - [0 + 1(0.86) + 2(0.24) + 4(0.09)] = 7.54 \text{ eV}$$

Die niedrige 2. Ionisierungsenergie von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol wird somit durch die beiden 1,4- $(H_3C)_3SiCH_2$ -Substituenten um weitere  $\Delta IE(\pi_n) = 8.55 - 7.25 = 1.3 \text{ eV}$  (!) erniedrigt (Tab. 3). Auch für das dreifach methylierte 1,3,5-Derivat **9** ( $IE_{1,2}^{ber} = 7.16 \text{ eV}$ ) oder das 2,5-dimethylierte 1,4-Derivat **11** ( $IE_1^{ber} = 7.55 \text{ eV}$ ;  $IE_2^{ber} = 8.15 \text{ eV}$ ) liefert das erweiterte Störungsmodell zufriedenstellende Voraussagen. Daher wird vermutet, daß die Abweichungen  $IE_n^v - IE_n^{ber}$  für die Verbindungen **7** und **12** auf konformative Verdrillung (oder Verbiegung) der  $\sigma_{C-Si}$ -Bindung zurückzuführen sind: Dies erhellt insbesondere aus einem Vergleich des offenkettigen Derivates **6** mit dem Tricyclus **12**.



(4)



Während in **6** eine gestaffelte Konformation mit den  $\sigma_{C-Si}$ -Bindungen senkrecht zur  $\pi$ -Knotenebene – und damit parallel zum  $\pi$ -System – bevorzugt sein sollte, sind im Tricyclus **12** die  $\sigma_{C-Si}$ -Bindungen zur  $\pi$ -Knotenebene hin verdrillt, und daher ist die  $\sigma_{C-Si}/\pi$ -Hyperkonjugation verringert.

## B) Charge Transfer (CT)-Anregungsenergien

CT-Anregungsenergien von Donator/Akzeptor-Komplexen können bei Verwendung des gleichen Akzeptors A den Ionisierungsenergien des Donators D proportional

$$\tilde{\nu}_n^{\text{CT}} = a \cdot \text{IE}_n^{\text{v}}(\text{D}) + b \quad (5)$$

sein<sup>18,19)</sup>. Voraussetzung sind hierfür insbesondere unveränderte (oder proportional geänderte) Donator/Akzeptor-Abstände in den Komplexzuständen sowie die Vergleichbarkeit der adiabatischen ( $\tilde{\nu}_n^{\text{CT}}$ ) mit den vertikalen ( $\text{IE}_n^{\text{v}}$ ) Ionisierungen<sup>18,19)</sup>. Diese Annahmen treffen für die TCNE-Komplexe der hier diskutierten ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>-substituierten Benzolderivate **1–5** zu, die sich mit massenspektroskopischen (RPD)-Ionisierungsenergien linear korrelieren lassen<sup>11)</sup>. Neu bestimmt wurden die CT-Maxima  $\tilde{\nu}_{1,2}^{\text{CT}}$  der TCNE-Komplexe von **6–12** (Tab. 4).

Tab. 4. 1. und 2. CT-Anregungsenergien  $\tilde{\nu}_{1,2}^{\text{CT}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>-substituierter Benzole mit TCNE in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (R = CH<sub>3</sub>)

Substitutionsmuster							
$\tilde{\nu}_1^{\text{CT}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	15900	15900	15500	16500	18000	16400	17400
$\tilde{\nu}_2^{\text{CT}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	19400	15900	18800	16500	21500	21000	20000

Weitgehende Proportionalität  $\tilde{\nu}_{1,2}^{\text{CT}} \propto \text{IE}_{1,2}^{\text{v}}(\text{D})$  läßt sich für die methyl- und trimethylsilylmethyl-substituierten Benzolderivate dadurch belegen, daß das für Ionisierungsenergien parametrisierte erweiterte HMO-Störungsmodell auf die CT-Anregungsenergien

$$\tilde{\nu}_{1,2}^{\text{CT}} = 26100 - \left[ \sum_{\mu} (c_{\mu}^{\text{HMO}})^2 (\delta\alpha_{\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3} + \delta\alpha_{\text{CH}_3}) + \sum_{\text{H}} \Delta\sigma_{\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3} + \sum_{\text{H}} \Delta\sigma_{\text{CH}_3} \right] \quad (6)$$

z. B. mit den empirisch angepaßten Parametern

$$\begin{aligned} \delta\alpha_{\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3} &= 11200 \text{ cm}^{-1} & \Delta\sigma_{\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3} &= 1000 \text{ cm}^{-1} \\ \delta\alpha_{\text{CH}_3} &= 4500 \text{ cm}^{-1} & \Delta\sigma_{\text{CH}_3} &= 700 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (7)$$

übertragen werden kann. Für Methylderivate (vgl. Tab. 8 im exp. Teil) erhält man  $\tilde{\nu}_{1,2}^{\text{ber}} = -2950 + 1.14 \tilde{\nu}_{1,2}^{\text{CT}}$  mit einer Standardabweichung  $\text{SE} = 493 \text{ cm}^{-1}$  und für die mono-, di- und tri-substituierten ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>-Derivate  $\tilde{\nu}_{1,2}^{\text{ber}} = -1850 + 1.1 \tilde{\nu}_{1,2}^{\text{CT}}$  mit  $\text{SE} = 610 \text{ cm}^{-1}$ . Diese, angesichts der breiten und teils überlappenden CT-Banden (vgl.<sup>11)</sup>) und der erwähnten Voraussetzungen akzeptable Näherung liegt auch der Korrelation  $\text{IE}_{1,2}^{\text{v}}/\tilde{\nu}_{1,2}^{\text{CT}}$  (Abb. 3) zugrunde.

Die Korrelation (Abb. 3) der PE-spektroskopisch bestimmten 1. und 2. vertikalen Ionisierungsenergien  $\text{IE}_{1,2}^{\text{v}}$  (Tab. 1 und 3) mit den 1. und 2. Anregungsenergien der TCNE-Komplexe läßt sich vorteilhaft wie folgt diskutieren: Ausgangspunkt ist die Regressions-

<sup>18)</sup> Vgl. z. B. R. Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, Academic Press, New York 1969, und die angegebenen Literaturzitate.

<sup>19)</sup> Vgl. z. B. G. Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin 1961.

gerade  $IE_{1,2}^y/\tilde{\nu}_{1,2}^{CT}$  aus Literaturdaten für Benzol, 5 seiner Methyl-Derivate und 6 polykondensierte ungesättigte Kohlenwasserstoffe (8) (vgl. exp. Teil)

$$\tilde{\nu}_{1,2}^{CT} = -30782 (\text{cm}^{-1}) + 6133 IE_{1,2}^y (\text{D}) \quad (8)$$

mit der geringen Standardabweichung  $SE = 690 \text{ cm}^{-1}$ . Von dieser allgemeinen Regressionsgeraden (Abb.3: ---) für Aromaten und ihre Alkylverbindungen werden auch die  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -substituierten Benzole mit Ausnahme von 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilylmethyl)benzol (**6**) sowie der Hexamethylbenzol-Derivate **7**, **8** und **9** erfaßt, deren 1. und 2. CT-Anregungsenergien jeweils zu hoch liegen. Die Abweichung kann durch die bekannte Nichtlinearität der Beziehung zwischen  $\tilde{\nu}_n^{CT}$  und  $IE_n^y$  unterhalb von etwa  $7 \text{ eV}^{18,19}$  nicht erklärt werden. Bei der Aufnahme der CT-Spektren wird zudem beobachtet, daß bei den räumlich überfüllten Molekülen **6–9** zugleich die molare Extinktion beträchtlich verringert ist: Die Registrierung gelingt nur bei erheblichen Konzentrationen von Donator und Akzeptor, ein Befund, der ebenfalls auf eine sterische Behinderung der CT-Komplexbildung hinweist.

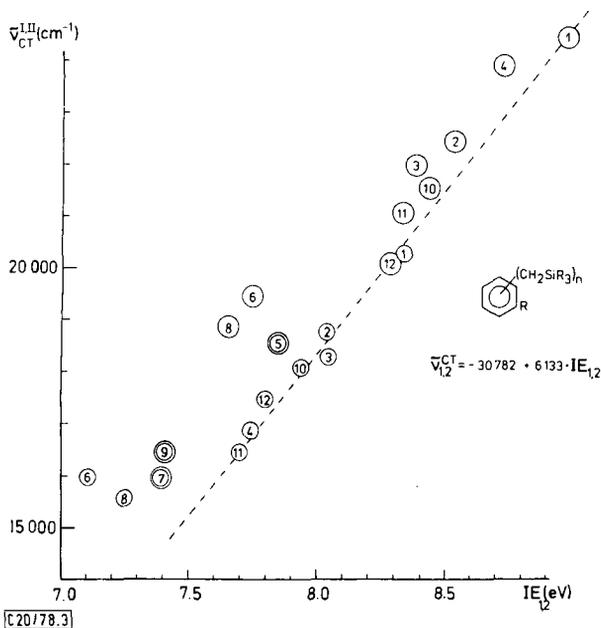


Abb. 3. Korrelation der 1. (kleine Kreise) und 2. (große Kreise) vertikalen Ionisierungsenergien der  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -substituierten Benzol-Derivate **1–12** mit den 1. und 2. CT-Anregungsenergien ihrer TCNE-Komplexe (bezüglich der angegebenen Regression vgl. Text,  $R = \text{CH}_3$ )

Das Verhältnis  $\tilde{\nu}_{1,2}^{CT}/IE_{1,2}^y$  ergibt somit, daß sich die CT-Anregungsenergien der Methyl- und der meisten  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -Benzole mit einem erweiterten HMO-Störungsmodell diskutieren lassen. Abweichungen finden sich erwartungsgemäß bei den sterisch abgeschirmten Verbindungen wie dem tetrasilylierten Tetramethylbenzol **6**, Hexamethylbenzol und seinen Derivaten **7**, **8** und **9**, deren TCNE-Komplexe vermutlich längere Donator/Akzeptor-Abstände aufweisen.

### C) Radikalkationen in Lösung: Erzeugung und ESR-Analyse

Alle trimethylsilylmethyl-substituierten Benzole mit vertikalen 1. Ionisierungsenergien  $IE_1^i \leq 7.8$  eV (Tab. 1 und 3) lassen sich in Lösung zu teilweise überraschend beständigen Radikalkationen oxidieren. Diese Einelektronen-Oxidation gelingt bei den Derivaten **4**, **6**, **7**, **8**, **9** und **11** mit der vorteilhaften Kombination  $AlCl_3/H_2CCl_2$ , welche die siliciumorganischen Verbindungen nicht anderweitig angreift und es ermöglicht, hochaufgelöste ESR-Spektren der Radikalkationen aufzunehmen. Die Grenze der Oxidierbarkeit mit  $AlCl_3/H_2CCl_2$  von  $IE_1^i \leq 7.8$  eV entspricht einem elektrochemischen Oxidationspotential  $e_0 \leq 1.1$  V<sup>13, 20</sup>). Die ESR-Spektren der erzeugten Radikalkationen (Abb. 4–9) zeigen hochaufgelöst Hyperfeinstruktur, deren Analyse meist gelang. Die Kopplungskonstanten (Tab. 5) sind durch Spektrensimulation (vgl. z. B. Abb. 5, 6 oder 9) mit Hilfe des hierfür entwickelten Rechenprogramms ESPLIT<sup>3)</sup> (vgl. exp. Teil) abgesichert. Die ESR-Untersuchungen der einzelnen Radikalkationen ergeben:

Das *1,4-Bis(trimethylsilylmethyl)benzol-Radikalkation* (**4**<sup>⊕</sup>) besitzt auch bei 180 K nur eine Lebensdauer  $< 5$  min, wodurch die Qualität des ESR-Spektrums (Abb. 4) herabgesetzt wird. Deutlich ist jedoch das Quintett der 4 Methylenprotonen zu erkennen (Abb. 4, A); bei höherer Auflösung wird zusätzlich ein kleineres Kernprotonen-Quintett sowie Hyperfeinaufspaltung durch die Trimethylsilylprotonen sichtbar (Abb. 4, B).

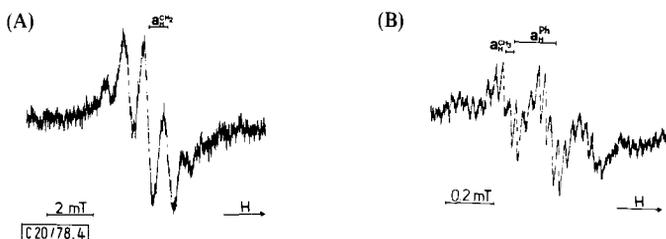


Abb. 4. ESR-Spektrum des Radikalkations von 1,4-Bis(trimethylsilylmethyl)benzol (**4**<sup>⊕</sup>) (A) und aufgelöste Mittellinie (B)

Das *1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilylmethyl)benzol-Radikalkation* (**6**<sup>⊕</sup>) ist entsprechend der sehr niedrigen ersten Ionisierungsenergie (Tab. 1) auch bei Raumtemperatur beständig. Die Analyse des hochaufgelösten ESR-Spektrums (Abb. 5, A) mit 2997 Linien – es tritt zusätzlich ein Radikal mit einem <sup>29</sup>Si-Isotop auf – und einer Linienbreite von nur 0.006 mT gelingt nur mit Hilfe von ENDOR-Messungen<sup>21)</sup> und sorgfältiger Spektrensimulation (Abb. 5, B). Die kleine Kopplungskonstante  $a_H^{Ph}$  der 3,6-Ringprotonen beruht vermutlich, da das oberste besetzte  $\pi_{ab}$ -Molekülorbital hier eine Knotenebene aufweist (Abb. 2), auf einer geringen negativen Spindichte<sup>22)</sup>. Das ESR-Spektrum ist abgesehen von geringfügigen Linienbreite-Veränderungen temperaturunabhängig.

<sup>20)</sup> B. E. Cooper und W. J. Owen, J. Organomet. Chem. **29**, 33 (1971).

<sup>21)</sup> Die Messungen wurden im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel (Professor Dr. F. Gerson und Dr. C. Wylder) durchgeführt.

<sup>22)</sup> P. D. Sullivan, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3992 (1975).

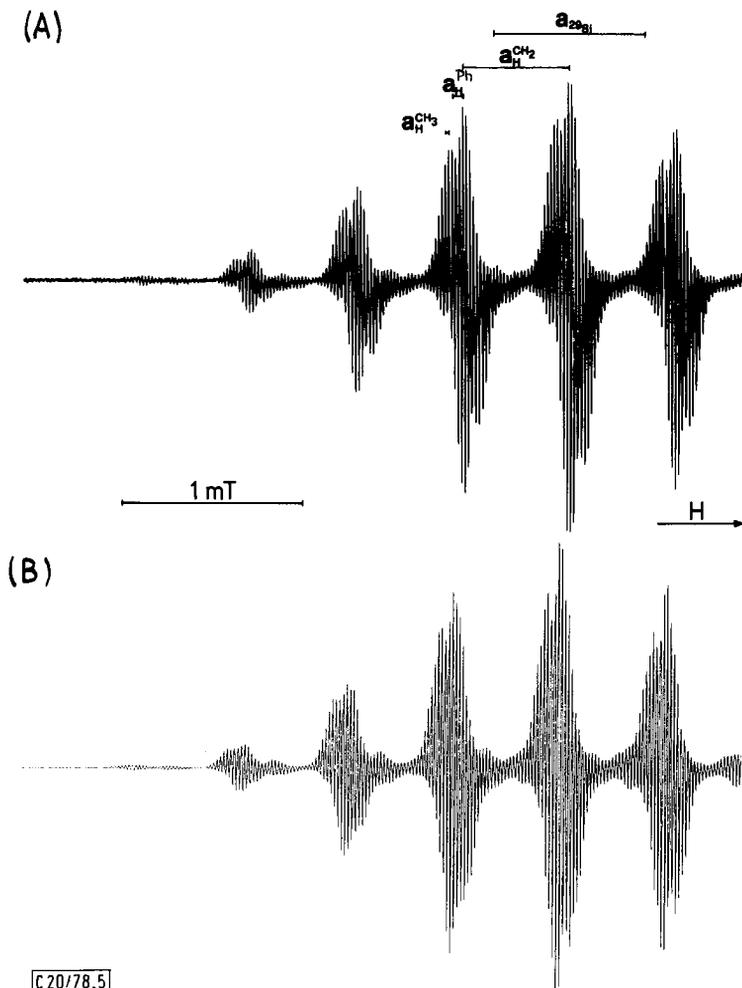


Abb. 5. ESR-Spektrum des Radikalkations von 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilylmethyl)benzol ( $6^{\oplus}$ ): Tieffeld-Hälfte bei 250 K (A) mit Spektren-Simulation (B)

Das *Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol-Radikalkation* ( $7^{\oplus}$ ) ist auch bei Raumtemperatur beständig. Nach Molekülmodellen sollten die  $(H_3C)_3Si$ -Reste in sterisch günstiger  $D_{3d}$ -Konformation abwechselnd oberhalb und unterhalb des Benzolringes angeordnet sein. Auf Grund der daraus folgenden Entartung des Radikalkation-Grundzustands ist die Linienbreite im temperaturunabhängigen ESR-Spektrum (Abb. 6, A) infolge eines Jahn-Teller-Effekts größer<sup>23)</sup> als bei den meisten anderen untersuchten Radikalkationen; trotzdem läßt sich auch hier die Hyperfeinaufspaltung durch die 54 äquivalenten Trimethylsilylprotonen noch auflösen. Angemerkt sei, daß das Intensitätsverhältnis zwischen äußerster und innerster Linie eines 55-tetts 1:1946939425648112 beträgt (bezüglich des Simulationsprogramms ESPLOT vgl. exp. Teil).

<sup>23)</sup> M. G. Townsend und S. I. Weissman, J. Chem. Phys. 32, 309 (1960).

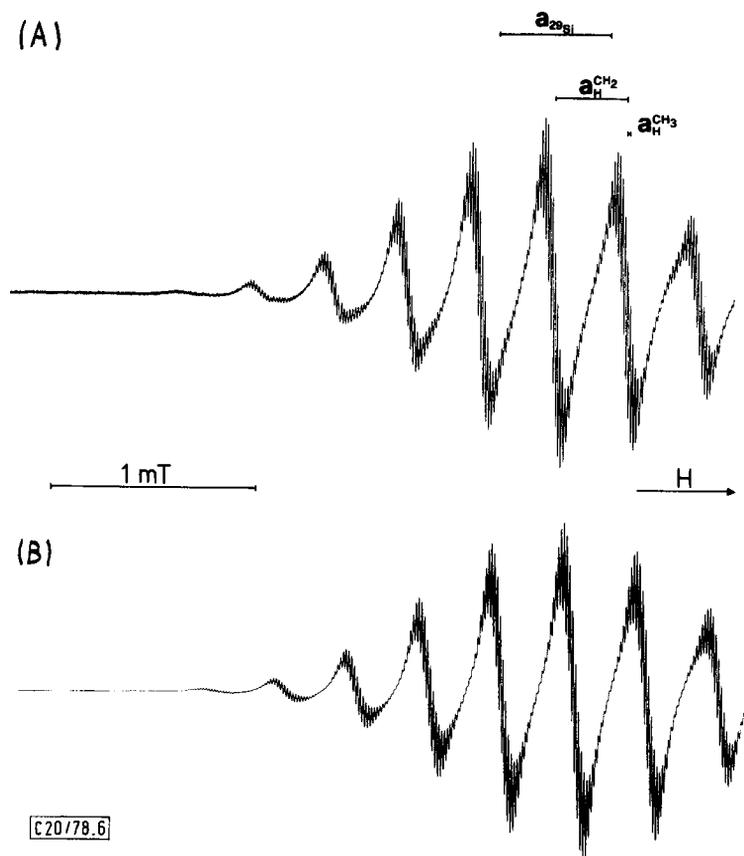


Abb. 6. ESR-Spektrum des Radikalkations von Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol ( $7^{\oplus}$ ): Tieffeld-Hälfte bei 225 K (A) mit Spektren-Simulation (B)

*1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-bis(trimethylsilylmethyl)benzol-Radikalkation* ( $8^{\oplus}$ ): Überraschenderweise wird bei der Einelektronen-Oxidation der Verbindung **8** ein unsymmetrisches ESR-Spektrum (Abb. 7, A) des stabilen Kation-Radikals  $8^{\oplus}$  erhalten. Die Unsymmetrie kommt offenbar durch Überlagerung zweier Spezies mit verschiedenen  $g$ -Faktoren zustande: vermutet wird, daß durch behinderte Rotation der  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -Gruppen in 1,4-Stellung *cis/trans*-Isomere entstehen, die sich innerhalb der ESR-Zeitskala von  $10^{-6} - 10^{-8}$  s nur langsam ineinander umwandeln. Die Behinderung der freien Drehbarkeit wird auch durch Stuart/Briegleb-Kalottenmodelle nahegelegt; das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Neutralverbindung **8** zeigt jedoch bei Raumtemperatur noch kein Einfrieren interner Rotationen.

Überlagerte ESR-Spektren sind für isomere Radikalkationen wie  $8^{\oplus}$  wahrscheinlich, da eine Abweichung der  $g$ -Faktoren um 0.0001 bei 330 mT Magnetfeldstärke die Zentren der Spektren bereits um 0.017 mT verschiebt. Im Gegensatz zu den *cis-trans*-isomeren

Radikalkationen von 1,4-Dimethoxybenzol<sup>24)</sup> oder 1,4-Bis(methylthio)benzol<sup>25)</sup> befinden sich hier auch die für den  $g$ -Faktor maßgeblichen Schweratome in unterschiedlichen Positionen der beiden Isomeren **8**. ENDOR-Spektroskopie<sup>21)</sup> (Abb. 7, B) sowie eingehende Analyse des ESR-Spektrums ergaben nur 3 Wasserstoff-Kopplungskonstanten; offenbar weichen diese in den isomeren Radikalkationen  $8^{\oplus}$  kaum voneinander ab.

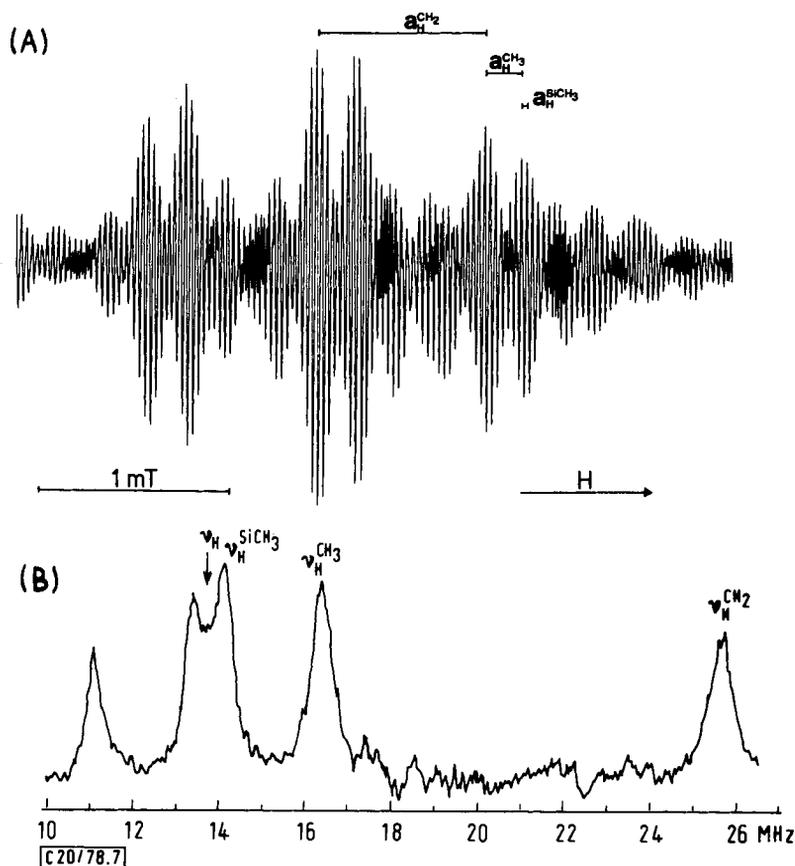


Abb. 7. Radikalkation von 1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-bis(trimethylsilylmethyl)benzol ( $8^{\oplus}$ ): (A) Mittlerer Bereich des ESR-Spektrums, (B): ENDOR-Spektrum; Aufnahmetemperatur jeweils 200 K

Das 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(trimethylsilylmethyl)benzol-Radikalkation ( $9^{\oplus}$ ) liefert im Gegensatz zu  $8^{\oplus}$  (Abb. 7) nach der Oxidation mit  $AlCl_3$  oder  $SbCl_5$  in  $H_2CCl_2$  nur ein mäßig aufgelöstes ESR-Spektrum (Abb. 8). Die äquidistanten Linien mit 0,48 mT Abstand (Abb. 8, A) zeigen bei Hochauflösung (Abb. 8, B) die 0,020 mT-Hyperfeinstruktur der Trimethylsilylprotonen. Bemerkenswert ist das bei ungerader Protonenzahl einer Kerngruppe nicht übliche Auftreten einer Mittellinie, die – wie die Äquidistanz – ver-

<sup>24)</sup> W. F. Forbes, P. D. Sullivan und H. M. Wang, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2705 (1967).

<sup>25)</sup> W. F. Forbes und P. D. Sullivan, Can. J. Chem. **46**, 317 (1968).

mutlich durch zufällige Entartung bedingt wird. Da die sterische Bedrängnis hier noch größer als in  $8^{\oplus}$  ist, wäre auch eine Nicht-Äquivalenz der Ring-Methylprotonen zu diskutieren. Die nur geringe erreichbare Radikalkonzentration erlaubte jedoch nicht, ein besser aufgelöstes Spektrum aufzunehmen, und die unbekannte Konformation von  $9^{\oplus}$  verhinderte eine vollständige Analyse.

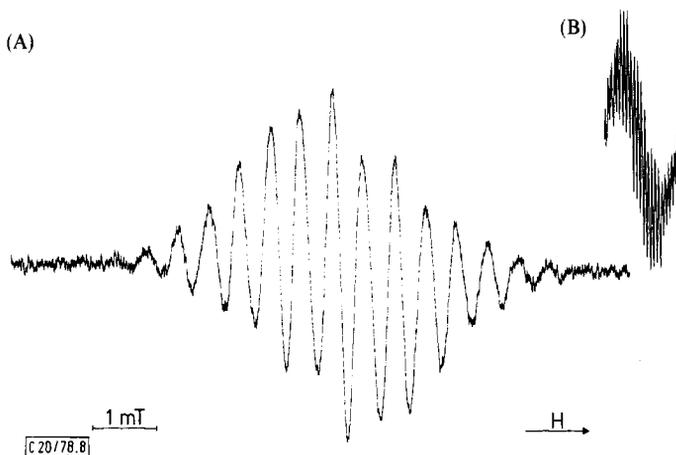
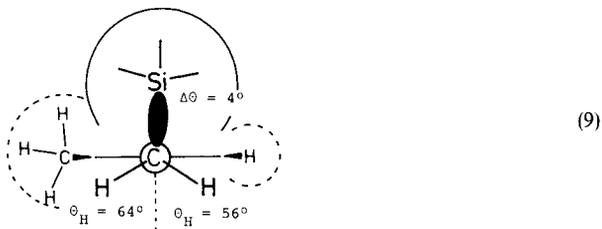


Abb. 8. ESR-Spektrum (A) des Radikalkations von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(trimethylsilylmethyl)benzol ( $9^{\oplus}$ ) und hochaufgelöste Mittellinie (B)

Das 1,4-Dimethyl-2,5-bis(trimethylsilylmethyl)benzol-Radikalkation ( $11^{\oplus}$ ) ist nur bei tieferen Temperaturen beständig und liefert ein Gesamt-ESR-Spektrum aus nahezu äquidistanten Linien im Abstand 0.345 mT (Abb. 9, A). Bei Hochauflösung weist jede dieser Linien zusätzlich eine – allerdings unsymmetrische – Hyperfeinstruktur auf (Abb. 9, B). Diese Unsymmetrie kann ebenso wie in  $8^{\oplus}$  auf *cis/trans*-Isomerie zurückgeführt werden: Bereits geringe Unterschiede im *g*-Faktor und in den Kopplungskonstanten bewirken eine starke Veränderung des durch Überlagerung entstehenden Gesamt-ESR-Spektrums.

Die Simulation des ESR-Spektrums (Abb. 9, C) gelingt nur bei Eingabe von 2 Sätzen mit je 2 äquivalenten Protonen. Ursache der Nicht-Äquivalenz der  $\text{CH}_2$ -Protonen ist die ungleichartige sterische Beeinflussung durch die *ortho*-Substituenten H oder  $\text{CH}_3$ , vgl. (9).



Von den nichtäquivalenten Methylprotonen der  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -Gruppe sollte das stärker zum  $\pi$ -System gedrehte ( $\theta_H = 56^\circ$ ) die größere Kopplungskonstante aufweisen (vgl. D).

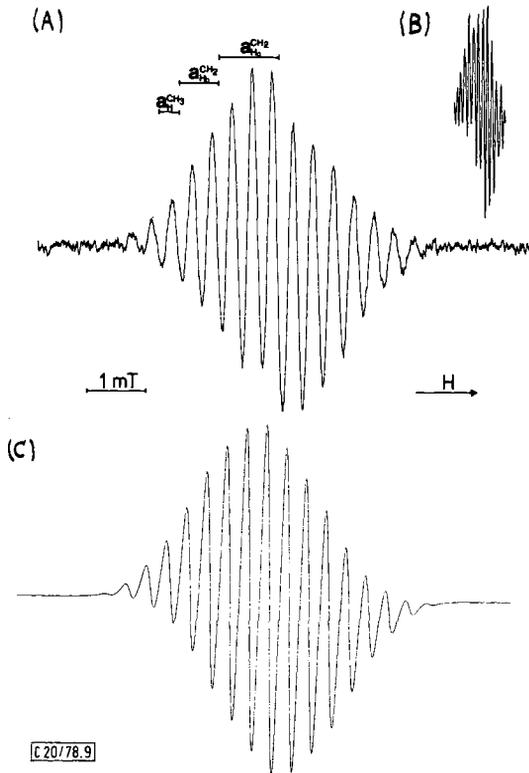


Abb. 9. ESR-Spektrum des Radikalkations von 1,4-Dimethyl-2,5-bis(trimethylsilylmethyl)benzol ( $11 \cdot \oplus$ ): (A) Gesamtspektrum bei 200 K, (B) hochaufgelöste Mittellinie und (C) Spektren-Simulation

#### D) Diskussion der ESR-Kopplungskonstanten

Die zugeordneten ESR-Kopplungskonstanten der Radikalkationen methyl- und trimethylsilylmethyl-substituierter Benzole sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5. ESR-Kopplungskonstanten  $a_X$  (mT) der Radikalkationen methyl- und trimethylsilylmethyl-substituierter Benzole ( $R = CH_3$ )

$a$ (mT)								
$a_H^{CH_2}$	0.84	0.579	0.353	0.858	(0.48)	1.00		
$a_H^{SiCH_3}$	0.029	0.018	0.013	0.028	0.020	0.029		
$a_{29Si}$	a)	0.825	0.54	a)	a)	a)		
$a_H^{CH_3}$				0.188	b)	0.345	1.070 <sup>c)</sup>	0.645 <sup>c)</sup>
$a_H^\oplus$	0.177	0.061				0.095	0.080 <sup>c)</sup>	

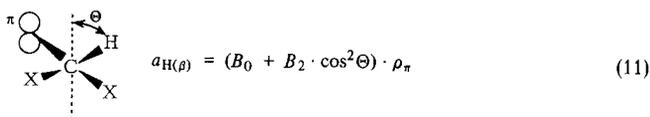
a) Nicht beobachtet. — b) Spektrum nur teilweise analysierbar. — c) Lit. 8).

Die  $\pi$ -Spinpopulationen carbocyclischer Radikationen lassen sich aus den Kopplungskonstanten  $a_H$  nach folgenden Beziehungen<sup>5, 6)</sup> ermitteln: Für  $\alpha$ -Protonen gilt die McConnell-Gleichung (10).

$$a_{H(\alpha)} = Q \cdot \rho_\pi \quad (10)$$

Der Parameter  $Q$  beträgt für Radikalkationen bei Verwendung von HMO-Spinpopulationen  $\rho_\pi^{\text{HMO}} = (c_{j\mu}^{\text{HMO}})^2$  etwa  $-3.5 \text{ mT}$ <sup>26)</sup>.

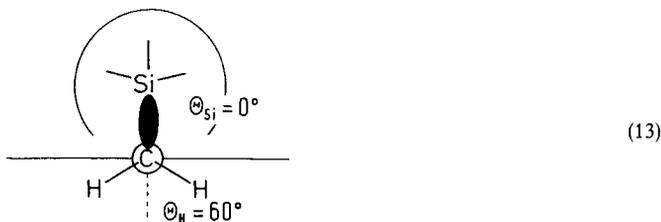
Die Kopplungskonstanten von  $\beta$ -Protonen werden mit der  $\pi$ -Spindichte durch die Heller/McConnell-Gleichung<sup>5, 6)</sup> (11) verknüpft.  $\Theta$  ist der Winkel zwischen der C-H-Bindung und dem  $\pi$ -System,  $B_0$  und  $B_2$  sind Konstanten, von denen  $B_0$  wegen  $B_0 \ll B_2$  oft vernachlässigt wird und  $B_2$  für Benzol-Radikalkationen etwa  $8 \text{ mT}$  beträgt<sup>27)</sup>.



*Vorzugskonformationen und Beweglichkeit* der neuen Radikalkationen müssen zuerst diskutiert werden, da in die Berechnung der  $\pi$ -Spinpopulation nach (11) der Winkel  $\Theta$  eingeht. Für eine innerhalb der ESR-Zeit frei rotierende Methylgruppe gilt (12).

$$\langle \cos^2 \Theta \rangle = 0.5 \quad (12)$$

Für behinderte Rotation von  $\text{XCH}_2$ -Gruppen ist jeweils der quantenmechanische Durchschnittswert von  $\langle \cos^2 \Theta \rangle$  für die entsprechenden Wellenfunktionen der internen Rotation zu berücksichtigen<sup>28)</sup>. Bei  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -Substituenten sollte der sterisch anspruchsvolle Trimethylsilylrest eine Position maximaler Entfernung vom Benzolring einnehmen, welche zugleich die optimale Konformation für eine  $\sigma_{\text{CSi}}/\pi$ -hyperkonjugative Ladungsdelokalisation ist, s. (13).



Diese Annahme lässt sich mit ESR-Daten wie folgt stützen: Aus (11) können für gleiche Spinpopulationen  $\rho_\pi$  und bei Vernachlässigung von  $B_0$  für  $\text{H}_3\text{C}$ - und  $\text{XH}_2\text{C}$ -substituierte Radikale sogenannte  $R$ -Werte<sup>29)</sup> definiert werden (14). Für unbehinderte  $\text{XH}_2\text{C}$ -Rotation

$$R \equiv \frac{a_{\text{H}}^{\text{CH}_2\text{X}}}{a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}} = \frac{\langle \cos^2 \Theta \rangle}{0.5} \quad (14)$$

<sup>26)</sup> I. C. Lewis und L. S. Singer, J. Chem. Phys. **43**, 2712 (1965).

<sup>27)</sup> M. Brustolon, C. Corvaja und G. Giacometti, Theor. Chim. Acta **22**, 90 (1971).

<sup>28)</sup> E. W. Stone und A. H. Maki, J. Chem. Phys. **37**, 1326 (1962).

<sup>29)</sup> T. M. McKinney und D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2806 (1967).

ergibt  $\langle \cos^2 \Theta \rangle = 0.5$  (12) den Wert  $R = 1$  und für eingefrorene Konformation  $\langle \cos^2 60^\circ \rangle = 0.25$  den Wert  $R = 0.5$ . Im Zwischenbereich lassen sich die  $R$ -Werte als Maß der Rotationsbehinderung und gegebenenfalls sogar zur Potentialberechnung verwenden<sup>28)</sup>. Aus Tab. 5 entnimmt man für die  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -substituierten Tetra- und Hexamethylbenzol-Radikalkationen  $6^{\oplus}$  und  $7^{\oplus}$ .

$$R(6^{\oplus}) = \frac{0.579}{1.070} = 0.54 \quad R(7^{\oplus}) = \frac{0.353}{0.645} = 0.55 \quad (15)$$

Für die innerhalb der ESR-Zeitskala eingeschränkte Beweglichkeit dieser Radikalkationen spricht auch die Temperaturunabhängigkeit der ESR-Kopplungskonstanten. Da für die dann diastereotopen Methylenprotonen in  $6^{\oplus}$  – im Gegensatz zu  $11^{\oplus}$  mit Konformation (9) – nur *eine* Kopplungskonstante  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}$  beobachtet wird, sollte  $\Theta_{\text{H}}$  für beide  $\text{CH}_2$ -Wasserstoffe gleich sein. Der mittlere Auslenkungswinkel  $\Delta\Theta$  der  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -Gruppe aus der symmetrischen Konformation (13) von  $11^{\oplus}$  kann mit Hilfe der beiden beobachteten Kopplungskonstanten  $a_1$  und  $a_2$  ausgehend von

$$a_{1,2} = B_0 \cdot \rho_{\pi} + B_2 \cdot \rho_{\pi} \cdot \cos^2(\Theta \pm \Delta\Theta) \quad (11a)$$

über trigonometrische Umformung in

$$\sin(2\Delta\Theta) = \frac{a_1 - a_2}{B_2 \cdot \rho_{\pi} \cdot \sin(2\Theta)} \quad (16)$$

berechnet werden. Einsetzen der Kopplungskonstanten  $a_{\mu}$  (Tab. 5), der Konstanten  $B_2 = 7 \text{ mT}^{27)}$ , der aus anderen Kopplungen ermittelten  $\pi$ -Spinpopulation  $\rho_{\pi} = 0.39$  (Tab. 6) und des Winkels  $\Theta_{\text{H}} = 60^\circ$  (13) liefert für die  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -Gruppe einen Auslenkungswinkel  $\Delta\Theta \approx 4^\circ$ . Dieser ist mit Literaturwerten für  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{SnR}$  ( $\Delta\Theta = 7.5^\circ$ <sup>30)</sup>), für das 2,2'-Diethylbiphenyl-Radikalanion ( $\Delta\Theta = 6^\circ$ <sup>31)</sup>) oder für das Tetrabenzylhydrazin-Radikalkation ( $\Delta\Theta = 3.5^\circ$ <sup>32)</sup>) größenordnungsmäßig vergleichbar.

$\pi$ -Spinpopulationen  $\rho_{\pi}(\text{X})$  wurden aus den Kopplungskonstanten (Tab. 5) wie folgt abgeschätzt: aus  $\alpha$ -Protonen-Kopplungen nach (10) mit  $|Q| = 3.5 \text{ mT}^{26)}$  und aus  $\beta$ -Protonen-Kopplungen nach (11) mit  $B_0 = 0.4 \text{ mT}^{3)}$ ,  $B_2 = 7 \text{ mT}^{27)}$  sowie Auslenkungswinkeln  $\Delta\Theta = 0^\circ$  für  $4^{\oplus}$ ,  $6^{\oplus}$ ,  $7^{\oplus}$ ,  $8^{\oplus}$  (13) oder  $\Delta\Theta = 4^\circ$  für  $11^{\oplus}$  (9). Gegliedert nach Substitutionstyp  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_2$  oder  $\text{CH}_3$  der einzelnen  $\pi$ -Zentren sind sie in Tab. 6 den HMO- $\pi$ -Spindichten  $\rho_{\pi}^{\text{HMO}}(\text{X}) = (c_{\mu}^{\text{HMO}})^2$  gegenübergestellt, die sich aus den Orbitalen  $\pi_{\text{g}}$  für  $4^{\oplus}$ ,  $8^{\oplus}$ ,  $11^{\oplus}$  und  $\pi_{\text{as}}$  für  $6^{\oplus}$  sowie das 1,2,4,5-Tetramethylbenzol-Radikalkation ergeben; im Hexamethylbenzol-Radikalkation wie in  $7^{\oplus}$  sind die einfach besetzten Orbitale entartet.

Der Vergleich  $\rho_{\pi}^{\text{exp}}/\rho_{\pi}^{\text{HMO}}$  ergibt eine überraschend gute Anwendbarkeit von HMO-Spindichten auch zur Beschreibung dieser vielatomigen Radikalkationen. Die starke Störung durch die  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -Donatorsubstituenten zeigt sich – wie in den PE-Spektren (Tab. 1 und 3) – vor allem in den 1,4- und 1,2,4,5-Derivaten: so weichen für  $4^{\oplus}$  und  $8^{\oplus}$  die  $\pi$ -Spinpopulationen  $\rho_{\pi}^{\text{exp}}(\text{H})$  stärker als üblich von den HMO-Voraus-

<sup>30)</sup> T. Kawamura und J. K. Kochi, J. Organomet. Chem. **30**, C 8 (1971).

<sup>31)</sup> K. Ishizu, F. Nemoto, K. Mukai, M. Kohno und H. Hasegawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 1635 (1975).

<sup>32)</sup> S. F. Nelsen und L. Echevoyen, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4930 (1975).

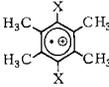
sagen ab (Tab. 6). In 1,4-disubstituierten Benzol-Radikalkationen ist lediglich von Alkylthio-Gruppen ein noch stärkerer Störungseffekt bekannt<sup>25)</sup>. Zum Mechanismus der Spindelokalisation durch den elektronenliefernden Substituenten in Radikalkationen ist ein Vergleich der ESR-Kopplungskonstanten 1,4-disubstituierter Benzole und entsprechender 3,6-disubstituierter 1,2,4,5-Tetramethylbenzole aufschlußreich (Tab. 7).

Tab. 6. Vergleich experimenteller  $\pi$ -Spinpopulationen  $\rho_n^{\text{exp}}(X)$  mit HMO-Spindichten  $\rho_n^{\text{HMO}}(X)$  für die Radikalkationen methyl- und trimethylsilylmethyl-substituierter Benzole ( $R = \text{CH}_3$ )

Substitutionsmuster						
$\rho_n^{\text{exp}}(\text{H})$	0.051	-0.017		0.027	-0.023	
$\rho_n^{\text{HMO}}(\text{H})$	0.083	0		0.083	0	
$\rho_n^{\text{exp}}(\text{CH}_2)$	0.391	0.269	0.164	0.399	0.384 <sup>4)</sup>	
$\rho_n^{\text{HMO}}(\text{CH}_2)$	0.333	0.250	0.167	0.333	0.333	
$\rho_n^{\text{exp}}(\text{CH}_3)$				0.048	0.088	0.274
$\rho_n^{\text{HMO}}(\text{CH}_3)$				0.083	0.083	0.250
$\Sigma \rho_n^{\text{exp}}$	0.986	1.042	0.985	0.991	1.000 <sup>3)</sup>	1.050
$\Sigma \rho_n^{\text{HMO}}$	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

<sup>4)</sup> Abgeschätzt aus der Differenz  $\rho_n^{\text{exp}}(\text{CH}_2) = 1 - \Sigma \rho_n^{\text{exp}}$ ; stimmt mit dem Mittelwert der beiden Kopplungskonstanten (Tab. 5) überein.

Tab. 7. ESR-Kopplungskonstanten  $a_X(\text{mT})$  der Radikalkationen 1,4-disubstituierter Benzole und entsprechender 3,6-disubstituierter 1,2,4,5-Tetramethylbenzole

Substituent X			$a_{\text{H}}^{\text{D}}$ <sup>a)</sup>	$a_z$	$a_{\beta}$	$a_{\gamma}$	$a_{\delta}$
OH	(A) <sup>33)</sup>		0.225 <sup>b)</sup>		0.329 <sup>b)</sup>		
	(B) <sup>34)</sup>		0.210		0.270		
OCH <sub>3</sub>	(A) <sup>24)</sup>		0.225 <sup>b)</sup>			0.336 <sup>b)</sup>	
	(B) <sup>35)</sup>		0.211			0.276	
NH <sub>2</sub>	(A) <sup>36)</sup>		0.213	0.529	0.588		
	(B) <sup>37)</sup>		0.153	0.472	0.510		
CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(A)		0.177		0.84 <sup>c)</sup>		0.029
	(B)		0.188		0.858 <sup>c)</sup>		0.028

<sup>a)</sup> Bei 1,2,4,5-Tetramethylbenzol-Derivaten: H<sub>3</sub>C-Kopplungskonstanten. — <sup>b)</sup> Mittelwert aus *cis*- und *trans*-Isomeren. — <sup>c)</sup>  $\beta$ -Protonen-Kopplungskonstante.

<sup>33)</sup> A. B. Barabas, W. F. Forbes und P. D. Sullivan, Can. J. Chem. **45**, 267 (1967).

<sup>34)</sup> J. R. Bolton und A. Carrington, Mol. Phys. **5**, 161 (1962).

<sup>35)</sup> P. D. Sullivan, J. Phys. Chem. **74**, 2563 (1970).

<sup>36)</sup> M. T. Melchior und A. H. Maki, J. Chem. Phys. **34**, 471 (1961).

<sup>37)</sup> M. R. Das und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **42**, 792 (1965).

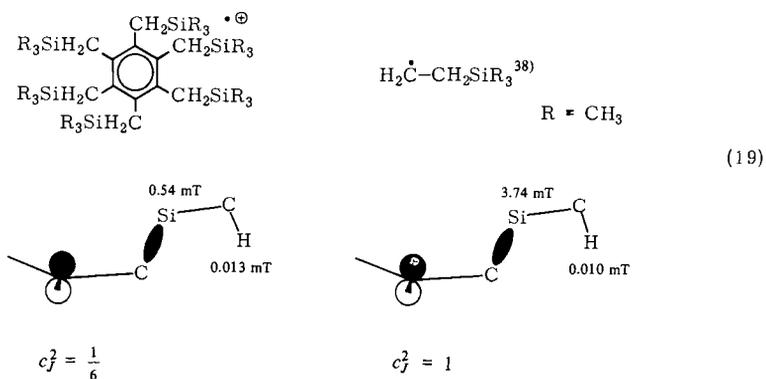
Der Vergleich der Kopplungskonstanten (Tab. 7, A und B) demonstriert, daß die sterische Behinderung der *n*-Donor-Substituenten durch die *ortho*-ständigen Methylgruppen der 1,2,4,5-Tetramethylbenzol-Derivate eine für die *n*/ $\pi$ -Wechselwirkung günstige Konformation erschwert. Demgegenüber unterscheiden sich die Kopplungskonstanten der  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -substituierten Verbindungen kaum, da Permethylierung die Vorzugskonformation (13) der  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -Gruppen noch stabilisiert. Falls die Spindelokalisation zum  $\beta$ -ständigen Silicium über einen Hyperkonjugationsmechanismus erfolgt, sollte nach (11 a) unter der Annahme  $B_0^{\text{Si}} \equiv 0$  die  $^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstante

$$a_{29\text{Si}} = B_2^{\text{Si}} \cdot \rho^\pi \cdot \cos^2 \Theta_{\text{Si}} \quad (17)$$

vom Winkel  $\Theta_{\text{Si}}$  und von der  $\pi$ -Spinpopulation abhängen. Der Parameter  $B_2^{\text{Si}}$  kann für  $6^\oplus$  und  $7^\oplus$  mit  $\Theta_{\text{Si}} = 0^\circ$  (13) und den  $\pi$ -Spinpopulationen (Tab. 6) berechnet werden. Ein Vergleich mit analog ermittelten Werten für  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -substituierte freie Radikale ( $\rho_\pi = 1$ ) in (18) zeigt, daß deren  $B_2^{\text{Si}}$ -Parameter überraschenderweise etwas größer sind.

Verbindung (R = CH <sub>3</sub> )	$B_2^{\text{Si}}$ (mT)
$6^\oplus$	3.10
$7^\oplus$	3.29
$\text{H}_2\dot{\text{C}}-\text{CH}_2\text{SiR}_3$ <sup>38)</sup>	3.74
$(\text{R}_3\text{C})_2\dot{\text{C}}-\text{CH}_2\text{SiR}_3$ <sup>39)</sup>	3.50
$(\text{R}_3\text{C})_2\dot{\text{C}}-\text{CH}(\text{SiR}_3)_2$ <sup>40)</sup>	4.10

Die ungewöhnlich großen Kopplungskonstanten der Silylmethylprotonen in  $\delta$ -Positionen zu positiv geladenen  $\pi$ -Systemen bestätigen jedoch die Erwartung, daß in Radikalkationen die hyperkonjugativen Wechselwirkungen weiter reichen und effektiver sind.



<sup>38)</sup> T. Kawamura und J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. **94**, 648 (1972).

<sup>39)</sup> D. Griller und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6715 (1974).

<sup>40)</sup> D. Griller und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6203 (1974).

Wie ersichtlich führt die  $\beta$ -Silyl-Substitution zu einer beträchtlichen Störung der Spinverteilung in den aromatischen Radikalkationen: die relativ großen Kopplungskonstanten  $a_{\text{Si}}(\beta)$  und  $a_{\text{H}}^{\text{SiR}_3}(\delta)$  belegen eine weitgehende Delokalisation von  $\pi$ -Spindichte durch  $\sigma$ - $\pi$ -Hyperkonjugation. Zwischen den  $^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstanten und den entsprechenden Trimethylsilylprotonen-Kopplungen besteht ein nahezu konstantes Verhältnis von  $a_{\text{Si}}/a_{\text{H}}^{\text{SiR}_3} \approx 45$  (vgl. Tab. 5:  $6^{\oplus}$  45.83 oder  $7^{\oplus}$  41.54). Dieser Wert ist etwa doppelt so groß wie in  $\text{R}_3\text{Si}$ -substituierten Radikalanionen<sup>3)</sup>, eine Folge der beträchtlichen Spinpopulation am Siliciumatom in den Radikalkationen.

Die Untersuchungen wurden vom *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Land Hessen* gefördert.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ : Varian T 60,  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen mit TMS als innerem Standard. — ENDOR: Varian E 1700<sup>21)</sup>. — ESR: Varian E 9 mit Tieftemperaturzubehör E 257, Meßfrequenz 9.5 GHz, 330 mT Magnetfeldstärke und 100 kHz Feldmodulation. Eichung mit Fremys Salz ( $2a_{\text{N}} = 2.618$  mT). — CT-Absorptionsspektren: Cary N 14. — PES: Perkin Elmer PS 16 mit heizbarem Einlaß, Eichung mit Xenon ( $^2\text{P}_{3/2}$ : 12.13 eV) und Argon ( $^2\text{P}_{3/2}$ : 15.76 eV). — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler-Automat FP 2/FP 51. — Dünnschicht-Chromatographie: Fertigfolien  $\text{Al}_2\text{O}_3$  60  $\text{F}_{254}$  (Merck), Laufmittel n-Hexan. — Elementaranalysen wurden freundlicherweise von der analytischen Abteilung der Farbwerke Hoechst AG durchgeführt.

Tab. 8. Literatur-Daten zur Berechnung der Regressionsgeraden (8)

Verbindung	$\text{IE}_1$ (eV)	$\bar{\nu}_1^{\text{CT}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{IE}_2$ (eV)	$\bar{\nu}_2^{\text{CT}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Benzol	9.24 <sup>a)</sup>	26 100 <sup>b)</sup>	9.24 <sup>a)</sup>	26 100 <sup>b)</sup>
Naphthalin	8.12 <sup>a)</sup>	18 200 <sup>b)</sup>	8.90 <sup>a)</sup>	23 400 <sup>b)</sup>
Triphenylen	7.86 <sup>c)</sup>	19 000 <sup>b)</sup>	8.63 <sup>c)</sup>	22 100 <sup>b)</sup>
Chrysen	7.61 <sup>c)</sup>	15 900 <sup>b)</sup>	8.10 <sup>c)</sup>	18 800 <sup>b)</sup>
Benzo[a]anthracen	7.42 <sup>c)</sup>	14 300 <sup>b)</sup>	8.03 <sup>c)</sup>	18 500 <sup>b)</sup>
Anthracen	7.41 <sup>c)</sup>	13 500 <sup>b)</sup>	8.55 <sup>c)</sup>	21 500 <sup>b)</sup>
Pyren	7.41 <sup>d)</sup>	14 000 <sup>b)</sup>	8.26 <sup>d)</sup>	20 500 <sup>b)</sup>
Toluol	8.84 <sup>e)</sup>	23 200 <sup>f)</sup>	9.15 <sup>e)</sup>	24 650 <sup>f)</sup>
p-Xylol	8.44 <sup>e)</sup>	21 800 <sup>f)</sup>	9.05 <sup>e)</sup>	24 250 <sup>f)</sup>
Mesitylen	8.41 <sup>e)</sup>	21 700 <sup>f)</sup>	8.41 <sup>e)</sup>	21 700 <sup>f)</sup>
1,2,4,5-Tetramethylbenzol	8.05 <sup>e)</sup>	18 500 <sup>f)</sup>	8.55 <sup>e)</sup>	21 600 <sup>f)</sup>
Hexamethylbenzol	7.85 <sup>e)</sup>	18 400 <sup>g)</sup>	7.85 <sup>e)</sup>	18 400 <sup>g)</sup>

<sup>a)</sup> F. Brogli und E. Heilbronner, *Theor. Chim. Acta* **26**, 289 (1972).

<sup>b)</sup> G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, S. 52, Springer, Berlin 1961.

<sup>c)</sup> F. Brogli und E. Heilbronner, *Angew. Chem.* **84**, 551 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 538 (1972).

<sup>d)</sup> R. Boschi und W. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2577.

<sup>e)</sup> Vgl. Tab. 1.

<sup>f)</sup> H. Bock und H. Alt, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1569 (1970).

<sup>g)</sup> R. Foster, *Organic Charge Transfer Complexes*, S. 41, Academic Press, London 1969.

Das ESR-Computer-Simulationsprogramm *ESPLIT* ist unter Verwendung von Teilen eines Optimierungsprogrammes *ESOP* erstellt worden, welches uns freundlicherweise Prof. A. v. Zelewsky, Fribourg, überlassen hat. Das Programm wurde wegen der ungewöhnlichen Hyperfeinaufspaltungen (s. C.) mit folgender Kapazität ausgestattet: 10000 theoretische Linien, 100 äquivalente Kerne, 8 verschiedene Kerngruppen, Isotopenkombinationen. Die Berechnungen erfolgten auf der Univac 1108-Anlage des Hochschulrechenzentrums Frankfurt, die graphischen Simulationen wurden auf einem Calcomp-Plotter 763 gezeichnet.

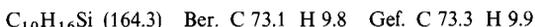
*Charge Transfer (CT)-Komplexe* wurden durch Eintragen von sublimiertem Tetracyanethylen (TCNE) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen des Donators erhalten; die Bandenzerlegung von Charge-Transfer-Absorptionsspektren erfolgte nach Lit.<sup>11</sup>). Aus den Literaturdaten (Tab. 8) für Benzol, 5 seiner Methyl-derivate und 6 kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe konnte eine allgemeine Regressionsgerade  $\text{IE}_{1,2}/\sqrt{v_{1,2}^{\text{CT}}}$  (8) für sterisch unbehinderte Aromaten gewonnen werden (s. B.).

*Radikalkationen* der Verbindungen **4**, **6–9** und **11** konnten durch folgendes Verfahren erzeugt werden: In die ESR-Küvette (Duran-Glasröhrchen mit Innendurchmesser 2 mm) wird unter Stickstoff etwa 1 mg Substanz eingebracht. Nach Eintauchen in ein Kältebad ( $-80^\circ\text{C}$ ) tropft man ca. 0.1 ml sauerstoff-freies, vorgereinigtes und über  $\text{AlCl}_3$  trocken gehaltenes Methylenchlorid (Uvasol) zu. Gegebenenfalls werden noch etwa 5 mg  $\text{AlCl}_3$  zugegeben, das System wird verschlossen, und die Meßzelle vom Kältebad direkt in den vorgekühlten ESR-Meßbereich gebracht.

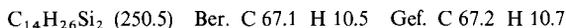
In ähnlicher Weise wurden auch andere Oxidationsmethoden erprobt:  $\text{AlCl}_3$  in Chloroform, Ethylchlorid, Schwefeldioxid oder Nitromethan; Antimonpentachlorid in Dichlormethan sowie Xenondifluorid in Bortrifluorid-Etherat. In allen diesen Fällen waren die Ergebnisse in bezug auf die Auflösung der ESR-Spektren und hinsichtlich der Beständigkeit der untersuchten Radikalkationen weniger befriedigend.

Die Verbindungen **1–3** und **5** standen aus vorangegangenen Untersuchungen<sup>11</sup>) zur Verfügung und konnten nach Reinigung durch Destillation verwendet werden.

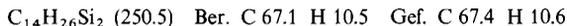
*Trimethylsilylmethylbenzol* (**1**): Sdp.  $75^\circ\text{C}/20$  mbar. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.00$  (s, 9 H), 2.03 (s, 2 H), 7.0 (m, 5 H).



*1,2-Bis(trimethylsilylmethyl)benzol* (**2**): Sdp.  $45^\circ\text{C}/10^{-3}$  mbar. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.00$  (s, 18 H), 2.03 (s, 4 H), 6.9 (m, 4 H).



*1,3-Bis(trimethylsilylmethyl)benzol* (**3**): Sdp.  $65^\circ\text{C}/10^{-3}$  mbar. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -0.03$  (s, 18 H), 1.97 (s, 4 H), 6.9 (m, 4 H).

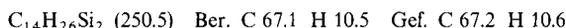


*1,3,5-Tris(trimethylsilylmethyl)benzol* (**5**): Schmp.  $35^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -0.02$  (s, 27 H), 1.95 (s, 6 H), 6.33 (s, 3 H).

Die Darstellung der Verbindungen **4** und **6–12** durch Wurtz-Fittig-Synthese erfolgte unter nachgereinigtem Dreiring-Stickstoff in Schlenck-Geräten; die Substanzen selbst lassen sich unter atmosphärischen Bedingungen handhaben.

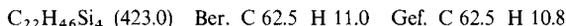
*Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Zur Lösung des organischen Halogenids in trockenem Petrolether ( $100–140^\circ\text{C}$ ) oder THF wird unter Stickstoff ein 20proz. Überschuß von Trimethylchlorosilan und Alkalimetall (Natrium bei Petrolether, Kalium bei THF als Lösungsmittel) hinzugegeben. Darauf wird vorsichtig zum Sieden erwärmt und etwa 10 h unter Sauerstoff-Ausschluß und Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung kann man unter atmosphärischen Bedingungen abfiltrieren und nach Einengen des Filtrats aufarbeiten; zur Reindarstellung bewährte sich eine Kombination von Sublimation und Umkristallisation aus Methanol.

*1,4-Bis(trimethylsilylmethyl)benzol* (**4**)<sup>41</sup>: Darstellung mit K/THF aus 1,4-Bis(brommethyl)benzol. Ausb. 50%, Sublimations-P. 55°C/0.1 mbar, Schmp. 61°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = -0.03 (s, 18 H), 2.00 (s, 4 H), 6.80 (s, 4 H).

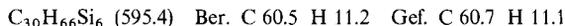


Die in situ-Grignard-Reaktion<sup>41</sup> führt nach NMR- und massenspektroskopischer Analyse hauptsächlich zu oligomeren Verbindungen (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>Si(p-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (n = 1–4).

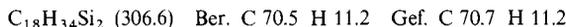
*1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilylmethyl)benzol* (**6**): Darstellung mit Na/Petrolether aus 1,2,4,5-Tetrakis(chlormethyl)benzol<sup>42</sup>. Ausb. 15%, Sublimations-P. 90°C/10<sup>-3</sup> mbar, Schmp. 129°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = -0.03 (s, 36 H), 1.91 (s, 8 H), 6.45 (s, 2 H).



*Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol* (**7**): Darstellung mit Na/Petrolether aus Hexakis(brommethyl)benzol<sup>43</sup>. Ausb. 3%, Sublimations-P. 90°C/10<sup>-3</sup> mbar, Schmp. 172°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = -0.02 (s, 54 H), 2.17 (s, 12 H).



*1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-bis(trimethylsilylmethyl)benzol* (**8**): Darstellung mit Na/Petrolether aus 1,4-Bis(chlormethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol (Aldrich). Ausb. 12%, Sublimations-P. 80°C/10<sup>-3</sup> mbar, Schmp. 90°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = -0.02 (s, 18 H), 2.13 (s, 12 H), 2.21 (s, 4 H).



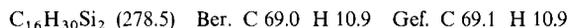
*1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(trimethylsilylmethyl)benzol* (**9**): Darstellung mit Na/Petrolether aus 1,3,5-Tris(chlormethyl)-2,4,6-trimethylbenzol (Aldrich). Ausb. 18%, Sdp. 125°C/10<sup>-3</sup> mbar, Schmp. 58°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.00 (s, 27 H), 2.10 (s, 9 H), 2.20 (s, 6 H).



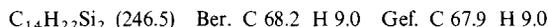
*1,5-Dimethyl-2,4-bis(trimethylsilylmethyl)benzol* (**10**): Darstellung mit K/THF aus 1,5-Bis(chlormethyl)-2,4-dimethylbenzol<sup>44</sup>, Aufarbeitung durch Destillation. Ausb. 25%, Sdp. 115°C/20 mbar. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.00 (s, 18 H), 2.00 (s, 4 H), 2.11 (s, 6 H), 6.57 (s, 1 H), 6.83 (s, 1 H).



*1,4-Dimethyl-2,5-bis(trimethylsilylmethyl)benzol* (**11**): Darstellung mit K/THF aus 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-dimethylbenzol<sup>44</sup>. Ausb. 15%, Sublimations-P. 65°C/0.5 mbar, Schmp. 69°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.02 (s, 18 H), 2.00 (s, 4 H), 2.17 (s, 6 H), 6.93 (s, 2 H).



*1,2,2,3,5,6,6,7-Octahydro-2,2,6,6-tetramethyl-2,6-disila-s-indacen* (**12**): Darstellung mit K/THF aus 1,2,4,5-Tetrakis(chlormethyl)benzol<sup>42</sup> unter Verwendung von Dimethyldichlorsilan. Ausb. 10%, Sublimations-P. 50°C/0.5 mbar, Schmp. 119°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.20 (s, 12 H), 1.96 (s, 8 H), 7.02 (s, 2 H).



<sup>41</sup>) G. R. Wilson, G. M. Hutzel und A. G. Smith, J. Org. Chem. **24**, 381 (1959).

<sup>42</sup>) J. Kulka, Can. J. Res., Sect. B **23**, 106, 110 (1945).

<sup>43</sup>) H. J. Backer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **54**, 745 (1935).

<sup>44</sup>) A. A. Wanscheidt, E. P. Melnikowa und L. V. Kucharewa, Zh. Prikl. Khim. **33**, 2151 (1960) [Chem. Abstr. **55**, 3475c (1961)].