

Radikationen, XX^{1, 2)}

Die hyperkonjugative Stabilisierung von *p*-Xylol-Radikalkationen durch (H₃C)₃Si-Substituenten

Hans Bock*, Wolfgang Kaim³⁾ und Hans E. Rohwer

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

Eingegangen am 10. Februar 1978

Toluol- und *p*-Xylol-Derivate mit α -Si(CH₃)₃-Gruppen (1–6) verdeutlichen die beträchtliche Stabilisierung von Radikalkationen durch π -Hyperkonjugation mit C-Si-Bindungen: Die [(H₃C)₃Si]_nCH_{3–n}-Substituenten erniedrigen besonders die 1. Ionisierungsenergie stark und sind in ihrer Wirkung etwa H₃CO- oder H₂N-Gruppen vergleichbar. Alle *p*-Xylol-Derivate besitzen $IE_1 < 7.8$ eV und lassen sich auch mit AlCl₃ in H₂CCl₂ oxidieren. Die hochaufgelösten ESR-Spektren der erzeugten Radikalkationen belegen weitgehende Spindelokalisation in die [(H₃C)₃Si]_nCH_{3–n}-Gruppen. Die Winkelabhängigkeit der Kopplungskonstanten stützt die postulierten σ_{Csi}/π -hyperkonjugativen Wechselwirkungen, und ihre Temperaturabhängigkeit liefert Informationen über die Substituentenbeweglichkeit in den sterisch überfüllten Radikalkationen.

Radical Ions, XX^{1, 2)}

The Hyperconjugative Stabilization of *p*-Xylene Radical Cations by (H₃C)₃Si Substituents

Toluene and *p*-xylene derivatives with α -Si(CH₃)₃ groups (1–6) illustrate the extensive stabilization of radical cations by π hyperconjugation with C-Si bonds. The [(H₃C)₃Si]_nCH_{3–n} substituents lower especially the first ionization energy and their effect can be compared to that of H₃CO or H₂N groups. All *p*-xylene derivatives show $IE_1 < 7.8$ eV and can be oxidized using AlCl₃ in H₂CCl₂. The high-resolution ESR spectra of the radical cations generated confirm the long-range spin delocalization into the [(H₃C)₃Si]_nCH_{3–n} groups. The angular dependence of the coupling constants supports the σ_{Csi}/π hyperconjugative interaction postulated, and their temperature dependence yields information on the substituent mobility in the overcrowded radical cations.

Die Effekte von Silylmethyl-Substituenten auf π -Systeme oder auf Zentren mit Elektronenpaaren sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen^{4–6)} gewesen; zu ihrer Inter-

¹⁾ XIX. Mitteil.: H. Bock und W. Kaim, Chem. Ber. 111, 3552 (1978), vorstehend. Zugleich 76. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften.

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

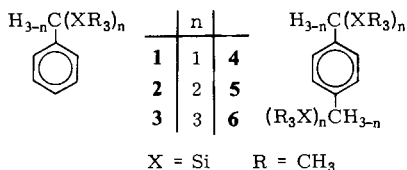
³⁾ Dissertation W. Kaim, Univ. Frankfurt 1977.

⁴⁾ Vgl. die Zusammenfassung von C. G. Pitt, J. Organomet. Chem. 61, 49 (1973), und zitierte Lit.

⁵⁾ Ein Überblick über PE-spektroskopische Untersuchungen geben H. Bock und B. G. Ramsey, Angew. Chem. 85, 773 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 734 (1973).

⁶⁾ W. Eßlin, H. Bock und G. Becker, J. Am. Chem. Soc. 96, 2757 (1974), und zitierte Lit.

pretation haben sich insbesondere Modelle hyperkonjugativer Störungen⁴⁻⁶⁾ bewährt. Die Winkelabhängigkeit hyperkonjugativer Wechselwirkungen läßt sich z. B. an Sila-indanen⁷⁾ oder wie im folgenden an Methylbenzol-Derivaten überprüfen. Zu einem Vergleich der σ_{CX}/π -Hyperkonjugation für X = H, C und Si eignen sich insbesondere Toluole oder 1,4-Xylole, an deren exocyclischen Kohlenstoffatomen sich auch mehrere sterisch anspruchsvolle Substituenten einführen lassen.



Für ihre PE-Spektren wird eine substituentenabhängige Aufspaltung der ersten beiden π -Ionisierungen erwartet¹⁾. Bei beträchtlicher Absenkung der ersten Ionisierungsenergie sollte die Erzeugung beständiger Radikalkationen gelingen¹⁾.

A) Photoelektronen-Spektren – Ionisierung in der Gasphase

Die unterschiedlich starke Erniedrigung von π -Ionisierungsenergien durch CH-, CC- oder CSI-Hyperkonjugation ist PE-spektroskopisch mehrfach untersucht worden^{5,6,8-12)}; hier soll daher vor allem demonstriert werden, wie stark sich der Gesamteffekt in hochsubstituierten Verbindungen auswirken kann (Abb. 1 und Tab. 1).

Die PE-Spektren der $[(H_3C)_3Si]_nCH_{3-n}$ -substituierten Benzolderivate (Abb. 1, A) lassen sich grob in drei Ionisationsbereiche unterteilen: die π -Ionisierungsenergien $IE_{1,2}$ zwischen 7.40 und 9.00 eV (Abb. 1, B und Tab. 1), die σ_{SiC} - und σ_{CC} -Ionisierungen um 10.5 eV und den breiten σ_{CH_3} -Ionisationshügel zwischen 12 und 16 eV, der weitere Benzol-Ionisierungen¹²⁾ überlappt.

Die Benzol- π -Ionisierungsenergien $IE_{1,2}^v = 9.24 \text{ eV}^{12)}$ werden am stärksten durch σ_{CSI}/π -Wechselwirkungen erniedrigt (Tab. 1): 4 β -ständige $(H_3C)_3Si$ -Gruppen senken um 1.84 eV auf 7.40 eV ab; gegenüber 1,4-Di(neopentyl)benzol erniedrigt der Austausch $C(CH_3)_3 \rightarrow Si(CH_3)_3$ um weitere $\Delta IE_1 = -0.5 \text{ eV}$. Auch die Gegenüberstellung der sechsfach substituierten Verbindungen $X_3C-C_6H_4-CX_3$ d. h. von 1,4-Xylol (X = H), von 1,4-Di(*tert*-butyl)benzol (X = CH₃) und der Hexakis(trimethylsilyl)-Verbindung **6** (X = Si(CH₃)₃) demonstriert die Donorwirkung β -ständiger $(H_3C)_3Si$ -Gruppen; der Unterschied zwischen den Alkylderivaten ist demgegenüber gering. Hingewiesen sei auch darauf, daß $(H_3CCH_2)_3Si$ -Gruppen in 1,4-Bis(triethylsilylmethyl)benzol die erste π -Ionisierung des $(H_3C)_3Si$ -substituierten Xylolderivates nicht weiter erniedrigen.

⁷⁾ C. G. Pitt, J. Organomet. Chem. **23**, C 35 (1970).

⁸⁾ C. G. Pitt und H. Bock, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 28.

⁹⁾ G. Bieri, F. Brogli, E. Heilbronner und E. Kloster-Jensen, J. Electron. Spectrosc. **1**, 67 (1972).

¹⁰⁾ A. Schweig, U. Weidner und G. Manuel, J. Organomet. Chem. **67**, C 4 (1974).

¹¹⁾ P. K. Bischof, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman und T. B. Jones, J. Organomet. Chem. **82**, 89 (1974).

¹²⁾ Vgl. G. Tschmutowa und H. Bock, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1611 (1976), und zitierte Literatur.

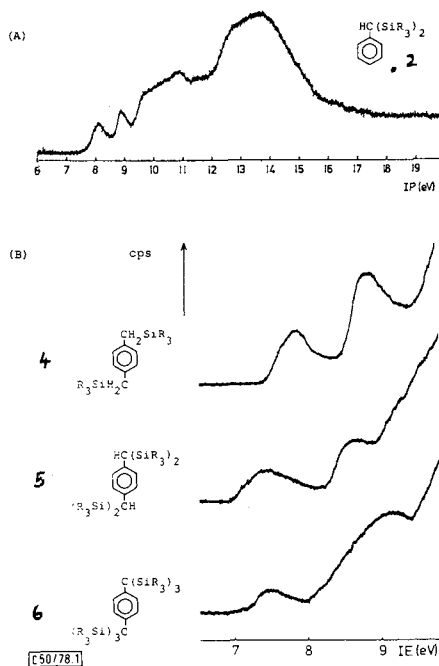


Abb. 1. PE-Spektren von (A) α, α -bis(trimethylsilyl)-substituiertem Toluol (2) und (B) der α, α' -trimethylsilyl-substituierten 1,4-Xylole 4, 5 und 6 im Bereich von 6.5 bis 10 eV ($R = CH_3$)

Tab. 1. π -Ionisierungsenergien $IE_{1,2}^{\pi}$ (eV) von Toluol- und 1,4-Xylole-Derivaten

	X^1	X^2	X^3	IE_1^{π}	IE_2^{π}
	H	H	H	8.84	9.15
	$Si(CH_3)_3$	H	H ¹⁾	8.35	9.00
	$Si(CH_3)_3$	$Si(CH_3)_3$	H	8.10	8.80
	$Si(CH_3)_3$	$Si(CH_3)_3$	$Si(CH_3)_3$	8.10	(8.95) ^{a)}
	H	H	H	8.44	9.15
	CH_3	H	H	8.40	9.10
	CH_3	CH_3	H	8.35	9.00
	CH_3	CH_3	CH_3	8.30	8.90
	$C(CH_3)_3$	H	H	8.25	8.85
	$Si(CH_3)_3$	H	H ¹⁾	7.75	8.75
	$Si(C_2H_5)_3$	H	H	7.75	8.80
	$Si(CH_3)_3$	$Si(CH_3)_3$	H	7.40	8.60
	$Si(CH_3)_3$	$Si(CH_3)_3$	$Si(CH_3)_3$	7.45	(<9.0) ^{a)}

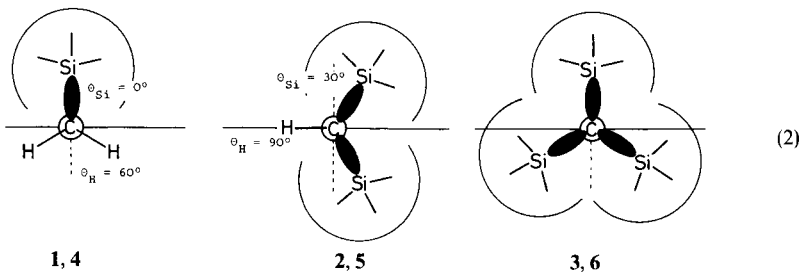
^{a)} Überlappt von weiteren Ionisierungen.

Der gleiche Effekt läßt sich auch bei den Toluol-Derivaten beobachten (Tab. 1): Das Ionisationspotential vermindert sich von 8.35 eV in der $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiH}_2\text{C}$ -substituierten Verbindung **1** auf 8.10 eV in **2** und **3**. Die chemische Reaktivität dieser Verbindungen steht im Einklang mit den PE-spektroskopischen Befunden, so werden **2** und **3** als elektronenreiche Benzolderivate bereits bei Raumtemperatur quantitativ in 4-Stellung bromiert (vgl. exp. Teil).

Im Gegensatz zu trimethylsilylmethyl-substituierten Benzolen, wie **1** und **4**, die durch ein erweitertes Störungsmodell

$$IE_{1,2} = 9.24 - \sum_n \Delta\sigma_{\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3} - \sum_\mu (c_{J\mu}^{\text{HMO}})^2 \delta\alpha_{\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3} \quad (1)$$

mit den Parametern $\Delta\sigma_{\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3} = -0.24$ eV und $\delta\alpha_{\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3} = -1.33$ eV erfaßt werden können¹⁾, ist die Störung durch mehrere β -ständige R_3Si -Gruppen an einem Zentrum nicht additiv: Die Derivate mit $n = 2$ und $n = 3$ wie **2** und **3** oder **5** und **6** weisen jeweils gleiche 1. Ionisierungsenergien auf (Tab. 1); ein ΔIE_2 läßt sich wegen überlappender PES-Banden (Abb. 1, B) nicht ablesen. Die Parametrisierung des Donoreffektes β -ständiger $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Substituenten gelingt jedoch im Rahmen eines Hyperkonjugationsmodells, wenn die Vorzugskonformationen in (2) angenommen werden.



Dazu wird die Gesamtstörung D^M unter der ESR-spektroskopisch belegbaren (Kapitel C) Zusatzannahme konstanter π -Elektronenverteilung ($(c_{J\mu}^{\text{HMO}})^2 = 1/3$) in konformationsabhängige Beiträge d_{CX}^M der CX-Bindungen zerlegt:

$$D^M = 9.24 - IE_1 = \sum_{\text{CX}} d_{\text{CX}}^M \langle \cos^2 \Theta \rangle \quad (3)$$

Die 1. Ionisierungsenergien (Tab. 1) der dreifach substituierten Toluole liefern mit $(1 \cdot \cos 0^\circ + 2 \cdot \cos 60^\circ) = 1.5$, die der sechsfach substituierten Xylole mit $\Sigma \cos^2 \Theta = 3.0$ die Parameter in (4).

$$d_{\text{CH}} = 0.27 \text{ eV}; \quad d_{\text{CC}} = 0.30 \text{ eV}; \quad d_{\text{CSi}} = 0.68 \text{ eV} \quad (4)$$

Diese Werte erlauben, die 1. Ionisierungsenergien auch anderer Derivate zufriedenstellend anzunähern: so erhält man $IE_1^{\text{ber.}}(\mathbf{1}) = 8.42$ eV oder $IE_1^{\text{ber.}}(\mathbf{4}) = 7.60$ eV (vgl. Tab. 1).

Nach dem hyperkonjugativen Störungsmodell sollten wegen identischer \cos -Terme $\Sigma \cos^2 \Theta = 1.5$ oder 3 die 1. Ionisierungsenergien der Toluolderivate **2** und **3** oder der Xylolderivate **5** und **6** jeweils gleich sein. Überraschenderweise ist IE_1 der höhersubstituierten Verbindung **6** jedoch etwas größer (Tab. 1). Dieser Effekt ist auch aus kine-

tischen Messungen bekannt¹³⁾ und läßt sich vermutlich auf Bindungsaufweitung in den sterisch überfüllten $[(H_3C)_3Si]_3C$ -Verbindungen zurückführen – rationalisierbar mit verminderter $\sigma_{C_{Si}}/\pi$ -Hyperkonjugation. Auch NMR-Daten weisen auf veränderte Geometrie im Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten hin: Relativ zu $(H_3C)_3SiCH_2$ - und $[(H_3C)_3Si]_2CH$ -Verbindungen findet sich das 1H -NMR-Signal der $(H_3C)_3Si$ -Protonen ≈ 0.2 ppm nach tiefem Feld verschoben; desgleichen lassen ^{13}C -H-Kopplungskonstanten auf Deformation der $[(H_3C)_3Si]_3C$ -Gruppe schließen¹⁴⁾. Die beträchtliche Raumbanspruchung durch die Substituenten verhindert auch die Bildung von Charge Transfer-Komplexen; die mehrfach substituierten Toluol- und Xylderivate **3**, **5** und **6** zeigen auch in großer Konzentration mit dem Akzeptor TCNE keine sichtbare CT-Absorption¹⁾.

B) Oxidation in Lösung und ESR-Spektren der Radikalkationen

Die mehrfach α -silylierten 1,4-Xylderivate **4**, **5** und **6**, deren 1. Ionisierungsenergien unterhalb 7.8 eV liegen (Tab. 1), lassen sich mit $AlCl_3$ in H_2CCl_2 zu beständigen Radikalkationen oxidieren, von denen $4^{*\oplus}$ bereits zusammen mit poly(trimethylsilylmethyl)-substituierten Derivaten beschrieben wurde¹⁾.

Das 1,4-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]benzol-Radikalkation ($5^{*\oplus}$) entsteht bei Einelektronen-Oxidation mit $AlCl_3$ in H_2CCl_2 als auch bei Raumtemperatur beständiges Teilchen, dessen hochaufgelöstes ESR-Spektrum (Abb. 2, A) eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zeigt (Abb. 2, C).

Die Analyse der Hyperfeinstruktur war schwierig: ^{29}Si - und Methinprotonen-Kopplungskonstanten sind temperaturabhängig, das Methinprotonen-Triplett und das Kernprotonen-Quintett weisen annähernd gleich große Kopplungen auf, und die Aufspaltung durch 36 äquivalente Trimethylsilylprotonen erschwerte die exakte Bestimmung dieser kleinen Kopplungskonstanten. Durch sorgfältige Computer-Simulation (Abb. 2, B und D) war schließlich die Analyse des ESR-Spektrums auch in bezug auf die Temperaturabhängigkeit möglich (Abb. 2, C). Die ermittelten Kopplungsparameter für die Protonen konnten durch ENDOR-Messungen bestätigt werden (Abb. 3).

Im ENDOR-Spektrum (Abb. 3)¹⁵⁾ beobachtete man neben dem großen Signal der $(H_3C)_3Si$ -Protonen die insbesondere bei tiefer Temperatur nahe benachbarten Resonanzen der Methin- und der Ringprotonen.

Das 1,4-Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]benzol-Radikalkation ($6^{*\oplus}$) ist im Gegensatz zum tetrasilylsubstituierten $5^{*\oplus}$ bei Raumtemperatur nicht beständig. Ursache dieser kinetischen Instabilität ist wahrscheinlich die bereits diskutierte starke sterische Spannung in den $[(H_3C)_3Si]_3C$ -Substituenten. Das aufgelöste ESR-Spektrum bei 250 K (Abb. 4, A) wird durch das Quintett der 4 äquivalenten Ring-Protonen geprägt, weiter aufgespalten durch das Multipllett der 54 äquivalenten Trimethylsilylprotonen sowie durch die relativ intensitätsstarke ^{29}Si -Satellitenkopplung.

¹³⁾ A. R. Bassindale, C. Eaborn, D. R. M. Walton und D. J. Young, J. Organomet. Chem. **20**, 49 (1969).

¹⁴⁾ K. L. Servis, W. P. Weber und A. K. Willard, J. Phys. Chem. **74**, 3960 (1970).

¹⁵⁾ Die ENDOR-Messungen wurden zusammen mit Prof. F. Gerson und Dr. Ch. Wydler (Univ. Basel) durchgeführt.

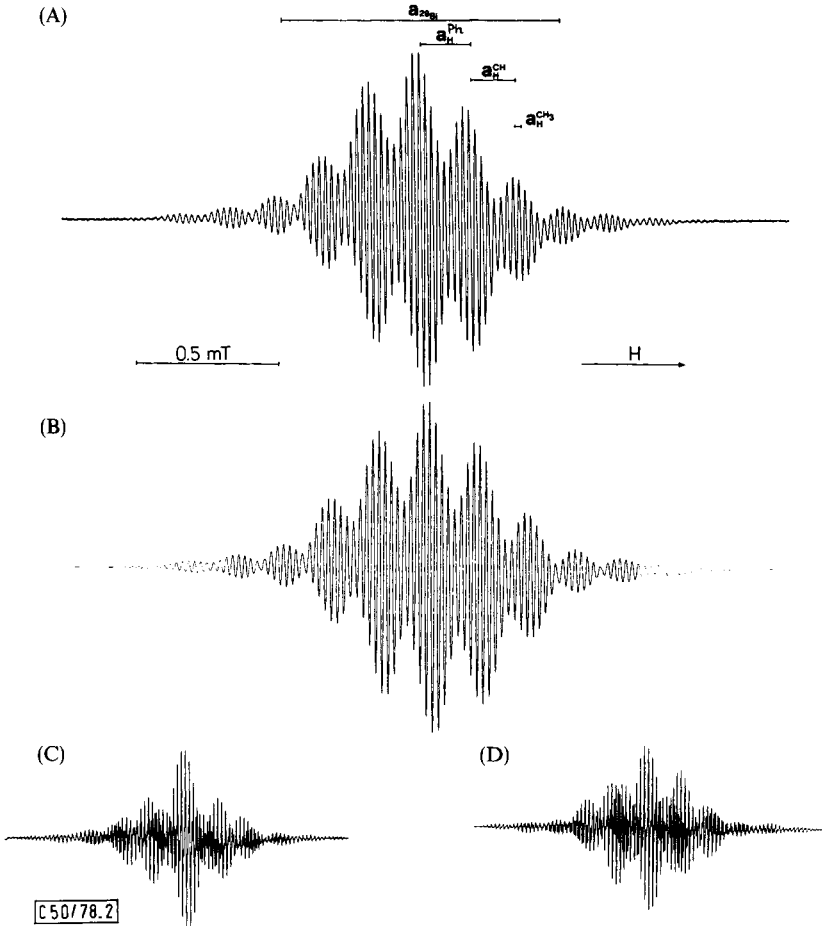


Abb. 2. ESR-Spektrum des Radikalkations von 1,4-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]benzol ($5^{\cdot\oplus}$) bei (A) 225 K und (C) 285 K mit den zugehörigen Simulationen (B) und (D)

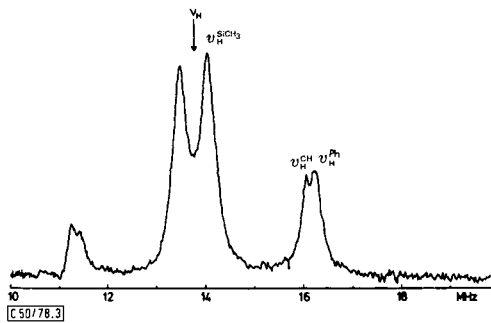


Abb. 3. ENDOR-Spektrum¹⁵⁾ des Radikalkations von 1,4-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]benzol ($5^{\cdot\oplus}$) bei 190 K

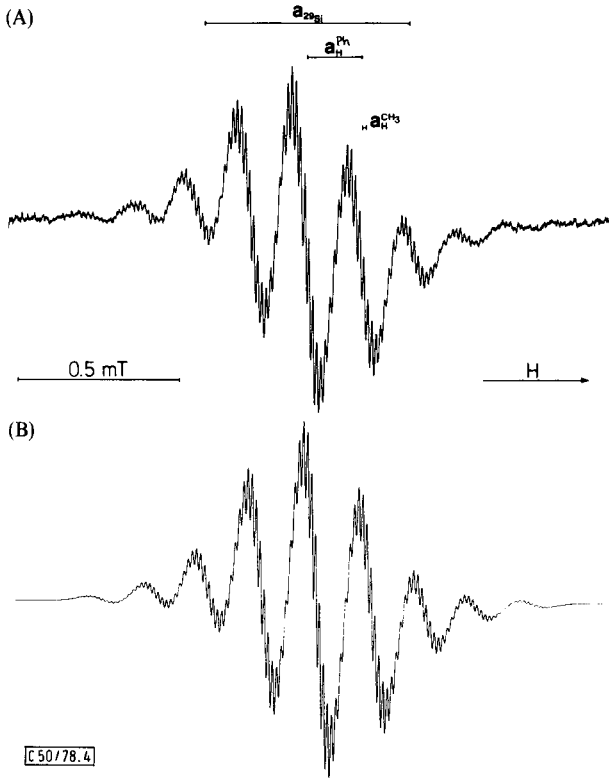


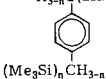
Abb. 4. ESR-Spektrum des Radikalkations von 1,4-Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]benzol (6^{\oplus}) bei 250 K (A) mit Simulation (B)

Bei tieferen Temperaturen findet eine beträchtliche Linienverbreiterung statt – vermutlich eine Folge der stark eingeschränkten Substituentenbeweglichkeit.

C) Diskussion der ESR-Kopplungskonstanten

Die durch Spektrensimulation (Abb. 2 und 4, vgl. ¹⁾) sowie durch ENDOR-Messungen (Abb. 3) sichergestellten Kopplungskonstanten der silylierten 1,4-Xylole 4^{\oplus} , 5^{\oplus} und 6^{\oplus} sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. ESR-Kopplungskonstanten a_X [mT] der Radikalkationen α -silylierter 1,4-Xylole 4^{\oplus} , 5^{\oplus} und 6^{\oplus}

$H_{3-n}C(SiMe_3)_n$  $(Me_3Si)_nCH_{3-n}$	n	a_H^{Ph}	$a_H^{CH_n}$	a_{29Si}	$a_H^{SiMe_3}$
	1 ¹⁾	0.177	0.84	^{a)}	0.029
	2	0.175	0.15 ^{b)}	0.97 ^{c)}	0.021
	3	0.171	–	0.63	0.013

^{a)} Nicht beobachtet.


^{b)} Temperaturabhängig (300 K: 0.138 mT, 180 K: 0.162 mT).

^{c)} Temperaturabhängig (300 K: 0.962 mT, 180 K: 0.985 mT).

Die ESR-Kopplungsparameter aus Tab. 2 lassen sich unter den folgenden drei Gesichtspunkten miteinander vergleichen:

1. *Substituentenabhängige Spindelokalisation* führt dazu, daß die Spindichte im Sechsering- π -System nahezu konstant ist: die Kopplungen der Ringprotonen stimmen nahezu überein (Tab. 2). Der Betrag der Kopplungskonstanten a_H^{Ph} kann mit der HMO-Vorhersage $a_H = |Q| \cdot (c_{j\mu}^{HMO})^2 \approx 3.5/12 = 0.29$ mT sowie mit Werten anderer 1,4-disubstituierter Benzol-Radikalkationen verglichen werden (Tab. 3).

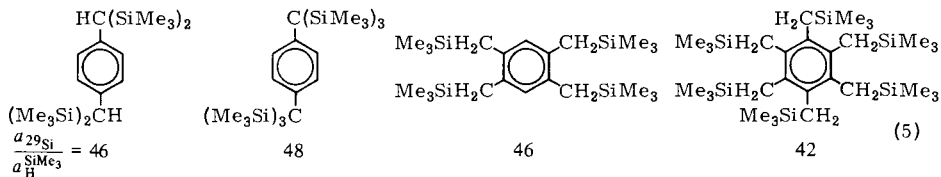
Tab. 3. ESR-Ringkopplungskonstanten a_H^{Ph} [mT] der Radikalkationen 1,4-substituierter Benzole sowie erste Ionisierungsenergien IE_1^y (eV) der Neutralverbindungen

X	a_H^{Ph}	IE_1
	OH ¹⁶⁾	8.05
	OCH ₃ ¹⁷⁾	7.90 ²²⁾
	C(CH ₃) ₃ ¹⁸⁾	8.30
	NH ₂ ¹⁹⁾	7.30 ²³⁾
	N(CH ₃) ₂ ²⁰⁾	6.75
	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	7.75
	CH[Si(CH ₃) ₃] ₂	7.40
	C[Si(CH ₃) ₃] ₃	7.45
	SCH ₃ ²¹⁾	7.93 ²²⁾

^{a)} Mittelwert für *cis-trans*-Isomere.

Aus den Ringprotonen-Kopplungskonstanten von Benzolderivaten (Tab. 3) geht hervor, daß lediglich Alkylthiogruppen eine stärkere Spindelokalisation bewirken als Silylalkyl-Substituenten. Bemerkenswert ist weiterhin, daß die Substituentenreihenfolge für die ESR-Kopplungskonstanten nicht mit der Reihenfolge der Ionisierungsenergien übereinstimmt, wofür als Ursache jeweils verschiedenartige Strukturänderungen in den Grund- und Radikalkationenzuständen vermutet werden können³⁾.

Die β -Silyl-Substitution führt zu einer beträchtlichen Störung der Spinverteilung in den [(CH₃)₃Si]_nCH_{3-n}-substituierten Radikalkationen: die relativ großen Kopplungskonstanten a_{29Si} und $a_{H}^{SiMe_3}$ (Tab. 2) belegen eine weitgehende Delokalisation von π -Spindichte durch σ_{C-Si}/π -Hyperkonjugation. Zwischen den ²⁹Si-Kopplungskonstanten und den zugehörigen Trimethylsilylprotonen-Kopplungen $a_{H}^{SiMe_3}$ besteht ein nahezu konstantes Verhältnis:



¹⁶⁾ A. B. Barabas, W. F. Forbes und P. D. Sullivan, Can. J. Chem. **45**, 267 (1967).

¹⁷⁾ W. F. Forbes, P. D. Sullivan und H. M. Wang, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2705 (1967).

¹⁸⁾ R. M. Dessau, S. Shih und E. I. Heiba, J. Am. Chem. Soc. **92**, 412 (1970).

¹⁹⁾ M. T. Melchior und A. H. Maki, J. Chem. Phys. **34**, 471 (1961).

²⁰⁾ J. E. Wertz und J. R. Bolton, Electron Spin Resonance, S. 466, McGraw-Hill, New York 1972.

²¹⁾ W. F. Forbes und P. D. Sullivan, Can. J. Chem. **46**, 317 (1968).

²²⁾ H. Bock, G. Wagner und J. Kroner, Chem. Ber. **105**, 3850 (1972).

²³⁾ D. G. Streets, W. E. Hall und G. P. Ceasar, Chem. Phys. Lett. **17**, 90 (1972).

Das Kopplungskonstanten-Verhältnis für die Trimethylsilyl-Substituenten ist mit $a_{29\text{Si}}/a_{\text{H}}^{\text{SiMe}_3} \approx 45$ etwa doppelt so groß wie in $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -substituierten Radikalanionen, eine Folge der beträchtlichen Spinpopulation am β -ständigen Siliciumatom, das in Radikalkationen als starker Donor wirkt.

2. Winkelabhängigkeiten von $H_{\beta\text{H}}$ - und ^{29}Si -Kopplungskonstanten können mit Hilfe des bei der Rationalisierung der Ionisierungsenergien (Tab. 1) erfolgreich erprobten Hyperkonjugations-Modells (2) und (3) diskutiert werden. Trägt man ausgehend von den Vorzugskonformationen (2) die Kopplungskonstanten (Tab. 2) gegen den Term $\cos^2 \Theta$ auf, so müßten bei konstanter π -Spindichte ρ^π auf Grund der Heller-McConnell-Gleichung²⁴⁾

$$a_X = \rho^\pi \cdot B_0 + \rho^\pi \cdot B_2 \cdot \cos^2 \Theta \quad (6)$$

Geraden resultieren, deren Ordinatenabschnitt die kleinere Konstante B_0 und deren Steigung die Konstante B_2 liefert (Abb. 5).

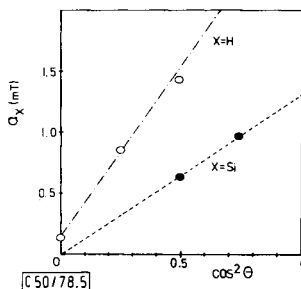


Abb. 5. Korrelation von ESR-Kopplungskonstanten a_X [mT] ($X = \text{H}, \text{Si}$) für $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_n\text{CH}_{3-n}$ -Substituenten gegen $\cos^2 \Theta$ -Terme eines σ_{Csi}/π -Hyperkonjugations-Modells ($a_{\text{H}}^{\text{toluol}} = 1.41 \text{ mT}$ ²⁵⁾)

Die Voraussetzung konstanter Spindichte $\rho^\pi \approx 0.40$ in den 1,4-Positionen der silylierten *p*-Xylol-Radikalkationen ist offenbar erfüllt (Tab. 2).

Aus Abb. 5 lassen sich nach (6) für die β -Wasserstoffkopplungen die Konstanten $B_0 = 0.38 \text{ mT}$ und $B_2 = 6.75 \text{ mT}$ ermitteln. Der Betrag von B_2 bestätigt den häufig^{1,3)} verwendeten Parameter $B_2 \approx 7 \text{ mT}$ ²⁶⁾. Das hier erstmals für Radikalkationen bestimmte Verhältnis $B_0/B_2 = 0.055$ ist wegen des größeren Parameters B_2 erwartungsgemäß etwas kleiner als $B_0/B_2 = 0.07$ bis 0.12 für freie Radikale oder für Radikalanionen²⁷⁾. Als weiterer Parameter folgt aus der Korrelation (Abb. 5) $B_2(\text{Si}) = 3.25 \text{ mT}$, der mit dem bereits bekannten B_2 -Wert¹⁾ gut übereinstimmt. Die Konsistenz dieser Parameter bestätigt ebenfalls die vermutete Konformation der Substituenten und läßt darüber hinaus auf weitgehend unverzerrte Substituentengeometrie schließen.

3. Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten läßt sich für das 1,4-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]benzol-Radikalkation ($5^{\ast\oplus}$) über den weiten Bereich von 180 bis 300 K verfolgen und durch Spektrensimulation exakt analysieren (Abb. 3). Erwartungs-

²⁴⁾ C. Heller und H. McConnell, J. Chem. Phys. **32**, 1535 (1960).

²⁵⁾ J. K. Kochi, R. T. Tang und T. Bernath, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7114 (1973).

²⁶⁾ M. Brustolon, C. Corvaja und G. Giacometti, Theor. Chim. Acta **22**, 90 (1971).

²⁷⁾ N. L. Bauld, C. E. Hudson und J. S. Hyde, J. Chem. Phys. **54**, 1834 (1971).

gemäß sind die Kopplungskonstanten der β -ständigen Kerne a_{H}^{CH} und $a_{29\text{Si}}$ temperaturabhängig; überraschenderweise besitzen die Temperaturgradienten jedoch gleiches Vorzeichen (Tab. 2, Fußnoten b und c). Die Methinprotonenkopplung sollte bei gehinderter Rotation mit steigender Temperatur, d. h. kleinerem Winkel Θ und günstigerer Hyperkonjugations-Wechselwirkung, größer werden²⁷⁾. Beobachtet wird jedoch, daß die Kopplungskonstante a_{H}^{CH} zwischen 240 und 300 K nach $da_{\text{H}}/dT = -0.25 \mu\text{T/K}$ linear sinkt. Bei noch tieferen Temperaturen flacht sich die Kurve ab (Abb. 6).

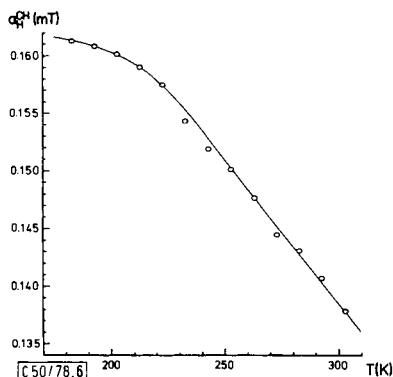
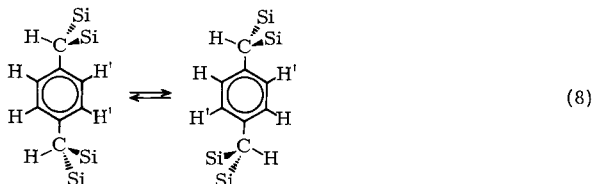


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Methinprotonen-Kopplungskonstante a_{H}^{CH} des Radikalkations von 1,4-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]benzol ($5^{\bullet\oplus}$)

Die experimentell beobachtete Temperaturabhängigkeit der Methinprotonen-Kopplung (Abb. 6) kann nicht mit einem einfachen Rotationsmodell erklärt werden. Dagegen stünde die Annahme eines Schwingungsmechanismus nicht im Widerspruch zu den beobachteten Resultaten: Bei der Deformationsschwingung am α -Kohlenstoffatom wird durch Erhöhung der Temperatur der Winkel γ größer und die dadurch verringerte Hyperkonjugation könnte die Abnahme der *beiden* Kopplungskonstanten a_{H}^{CH} und $a_{29\text{Si}}$ bedingen.



Ein Argument gegen eine völlig eingefrorene Substituenten-Beweglichkeit im Radikalkation $5^{\bullet\oplus}$ liefert die beobachtete Äquivalenz der Ringprotonen, welche starre *cis/trans*-Isomere ausschließt^{16,17,21)}:



Die ESR- und ENDOR-Analyse ergibt eine einzige Kopplungskonstante (± 0.001 mT), was für eine eingeschränkte, jedoch noch vorhandene Beweglichkeit der $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_2\text{HC}$ -Gruppen spricht.

Zusammenfassend sei festgestellt: Die Beweglichkeit der $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_n\text{CH}_{3-n}$ -Substituenten ist in den untersuchten Radikalkationen stark eingeschränkt. Die Behinderung der freien Rotation um die $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -Bindung ist nicht nur sterisch, sondern auch durch Erhöhung der Bindungsordnung infolge der hyperkonjugativen Wechselwirkung bedingt: Die sterisch bevorzugten Konformationen sind gleichzeitig die optimalen Anordnungen für die σ_{CSi}/π -Hyperkonjugation.

Die Untersuchungen wurden vom *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Alexander von Humboldt-Stiftung* sowie dem *Land Hessen* gefördert. Frau *M. Pohlentz* nahm die Photoelektronen-Spektren auf.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$: Varian T 60, CDCl_3 -Lösungen mit TMS als innerem Standard. – ENDOR: Varian E 1700¹⁵⁾. – ESR: Varian E 9 mit Tieftemperaturzubehör E 257, Meßfrequenz 9.5 GHz, 330 mT Magnetfeldstärke und 100 KHz Feldmodulation. Eichung mit Fremys Salz ($2a_N = 2.618$ mT). – 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 Al_2O_3 60 F₂₅₄ (Merck), Laufmittel n-Hexan. – Elementaranalysen wurden freundlicherweise von der analytischen Abteilung der Farbwerke Hoechst AG und im Labor von Prof. *W. Ried* durchgeführt.

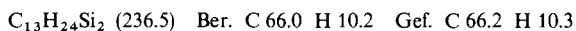
Die *Computer-Simulation der ESR-Spektren* mit bis zu 1665 theoretischen Linien ($5^*\oplus$) wurde mit Hilfe des in Lit.¹⁾ charakterisierten Programms ESPLOT durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten auf der Univac 1108-Anlage des Hochschulrechenzentrums Frankfurt, die graphischen Simulationen wurden auf einem Calcomp-Plotter 763 gezeichnet.

Zur *Erzeugung der Radikalkationen* $4^*\oplus$, $5^*\oplus$ und $6^*\oplus$ diente das in Lit.¹⁾ beschriebene Verfahren der Einelektronen-Oxidation mit $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Versuche der elektrolytischen Oxidation in Acetonitril/Dimethylformamid/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat hatten dagegen keinen Erfolg.

Toluol, 1,4-Xylol, 1,4-Diethylbenzol, 1,4-Diisopropylbenzol und 1,4-Di-*tert*-butylbenzol sind im Handel (Aldrich) erhältlich; (Trimethylsilylmethyl)benzol (**1**) und 1,4-Bis(trimethylsilylmethyl)benzol (**4**) wurden in Lit.¹⁾ charakterisiert.

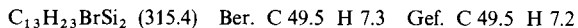
Die nachfolgenden Reaktionen erfolgten unter nachgereinigtem Dreiring-Stickstoff in Schlenck-Geräten unter Verwendung von trockenen, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln.

[*Bis(trimethylsilyl)methyl*]benzol (**2**)²⁸⁾: Darstellung durch „in situ“-Grignard-Reaktion²⁸⁾ aus Benzalchlorid und Magnesium/Trimethylchlorsilan in THF. Ausb. 40%, Sdp. $45^\circ\text{C}/0.5$ mbar. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.04$ (s, 18 H), 1.50 (s, 1 H), 7.1 (m, 5 H).



Die Verbindung **2** läßt sich bei Raumtemp. in CCl_4 mit $\text{Br}_2/\text{AlCl}_3$ (kat.) bromieren:

1-Brom-4-[*bis(trimethylsilyl)methyl*]benzol: Ausb. 95%, Sdp. $85^\circ\text{C}/0.1$ mbar. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.02$ (s, 18 H), 1.47 (s, 1 H), 7.01 (m, AA'BB', 4 H).



²⁸⁾ R. L. Merker und M. J. Scott, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2243 (1963).

[*Tris(trimethylsilyl)methyl*]benzol (**3**)²⁸: Darstellung durch „in situ“-Grignard-Reaktion aus Benzotrichlorid²⁸), abweichende Aufarbeitung durch Destillation/Sublimation. Ausb. 13%, Sublimations-P. 95°C/10⁻³ mbar, Schmp. 160°C. — ¹H-NMR: δ = 0.20 (s, 27H), 7.2 (m, 5H).

C₁₆H₃₂Si₃ (308.7) Ber. C 62.3 H 10.4 Gef. C 62.0 H 10.4

Bei 40°C läßt sich **3** in CCl₄ mit Br₂/AlCl₃ (kat.) bromieren:

1-Brom-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]benzol: Ausb. 98%, Sdp. 130°C/10⁻² mbar, Schmp. 33°C. — ¹H-NMR: δ = 0.20 (s, 27 H), 7.20 (ps, 4 H).

C₁₆H₃₁BrSi₃ (387.6) Ber. C 49.6 H 8.1 Gef. C 49.4 H 7.9

Die bromierten Toluole zeigen überraschend geringe Reaktivität bei Umsetzungen mit Magnesium oder Kalium in THF.

1,4-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]benzol (**5**)²⁹: Darstellung durch Wurtz-Fittig-Synthese¹¹ mit K/THF/(CH₃)₃SiCl aus 1,4-Bis(dichlormethyl)benzol (Aldrich). Ausb. 15%, Sublimations-P. 70°C/10⁻³ mbar, Schmp. (Methanol) 124°C. — ¹H-NMR: δ = -0.05 (s, 36 H), 1.35 (s, 2 H), 6.73 (s, 4 H).

C₂₀H₄₂Si₄ (394.9) Ber. C 60.8 H 10.7 Gef. C 60.9 H 10.7

1,4-Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]benzol (**6**)²⁹: Darstellung durch „in situ“-Grignard-Reaktion²⁹ aus 1,4-Bis(trichlormethyl)benzol (Fluka), Aufarbeitung durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Isobutylalkohol und Sublimation. Ausb. 6%, Sublimations-P. 150°C/10⁻³ mbar, Schmp. > 300°C. — ¹H-NMR: δ = 0.20 (s, 54 H), 7.15 (s, 4 H).

C₂₆H₅₈Si₆ (539.3) Ber. C 57.9 H 10.8 Gef. C 57.9 H 10.8

1,4-Di(neopentyl)benzol: Zu einer aus 0.05 mol *tert*-Butylbromid und 0.05 mol Magnesium in 80 ml THF bereiteten Grignard-Lösung tropft man bei 0°C eine Lösung von 0.025 mol 1,4-Bis(brommethyl)benzol in 50 ml THF. Anschließend wird 15 h unter Rückfluß erhitzt, die Reaktionsmischung hydrolysiert, mit Chloroform extrahiert und nach dem Einengen sublimiert (Sublimations-P. 45°C/0.1 mbar). Umkristallisieren aus Methanol liefert mit 8% Ausb. farblose Nadeln vom Schmp. 92°C. — ¹H-NMR: δ = 0.88 (s, 18 H), 2.44 (s, 4 H), 6.96 (s, 4 H).

C₁₆H₂₆ (218.4) Ber. C 88.0 H 12.0 Gef. C 77.9 H 12.1

1,4-Bis[(triethylsilyl)methyl]benzol: Darstellung durch Wurtz-Fittig-Synthese¹¹ mit Na/Petrol-ether aus 1,4-Bis(brommethyl)benzol und Triethylchlorsilan (Fluka). Aufarbeitung wegen des Nebenproduktes Hexaethyldisilan (Sdp. 58°C/0.1 mbar) durch fraktionierte Destillation. Ausb. 17%, Sdp. 120°C/10⁻³ mbar. — ¹H-NMR: δ = 0.7 (m, 30 H), 1.99 (s, 4 H), 6.73 (s, 4 H).

C₂₀H₃₈Si₂ (334.7) Ber. C 71.8 H 11.4 Gef. C 71.9 H 11.2

²⁹) H. Bock und H. Alt, Angew. Chem. 79, 934 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 943 (1967).