

Radikationen, XXI¹⁾

ESR-Untersuchungen an $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ - oder $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -substituierten Radikalkationen von Anthracen, Biphenyl und 9,10-Dihydroanthracen

Wolfgang Kaim²⁾ und Hans Bock*

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

Eingegangen am 30. Januar 1978

Einelektronen-Oxidation mit AlCl_3 in H_2CCl_2 ermöglicht es, die nur bei tiefer Temperatur existenzfähigen Radikalkationen von 4,4'-Bis(trimethylsilylmethyl)biphenyl (2), 9,10-Bis(trimethylsilylmethyl)anthracen (1) und 9,10-Bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydroanthracen (3) zu erzeugen. Ihre hochaufgelösten ESR-Spektren lassen sich mit HMO-Modellen zuordnen und belegen weitgehende Spindelokalisation sowie eingeschränkte konformative Beweglichkeit. Für das 9,10-Dihydroanthracen-Derivat wird ein Diederwinkel von $\approx 125^\circ$ abgeschätzt.

Radical Ions, XXI¹⁾

ESR Investigation of $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ or $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ Substituted Radical Cations of Anthracene, Biphenyl, and 9,10-Dihydroanthracene

One-electron oxidation using AlCl_3 in H_2CCl_2 allows to generate the radical cations of 4,4'-bis(trimethylsilylmethyl)biphenyl (2), 9,10-bis(trimethylsilylmethyl)anthracene (1), and 9,10-bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydroanthracene (3) which exist only at low temperatures. Their ESR spectra can be assigned *via* HMO models and confirm extensive spin delocalization as well as restricted conformational flexibility. For the 9,10-dihydroanthracene derivative a dihedral angle of $\approx 125^\circ$ is estimated.

Anthracen und Biphenyl sowie ihre Methylderivate lassen sich als ausgedehnte π -Systeme sowohl zu Radikalanionen reduzieren als auch zu Radikalkationen oxidieren^{3,4)}; das Radikalkation von Biphenyl konnte allerdings nur in adsorbiertem Zustand ESR-spektroskopisch charakterisiert werden⁵⁾. Von Verbindungen mit 9,10-Dihydroanthracen-Gerüst sind nur solche Radikalkationen bekannt, in denen die beiden Benzolkerne mit Elektronenpaar-Donatoren wie NR, O oder S verbrückt sind.

¹⁾ XX. Mittel.: H. Bock, W. Kaim und H. E. Rohwer, Chem. Ber. 111, 3573 (1978), vorstehend.

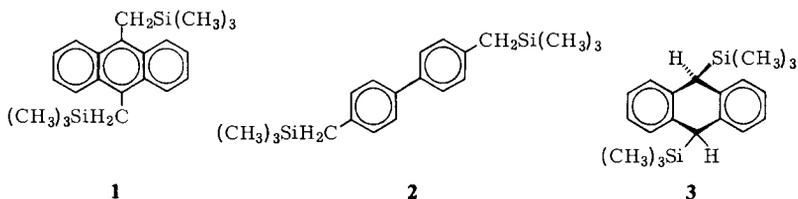
²⁾ Dissertation W. Kaim, Univ. Frankfurt 1977.

³⁾ Vgl. hierzu die Zusammenfassung in K. Scheffler und H. B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, Springer Verlag, Berlin 1970, und zitierte Literatur.

⁴⁾ K. Ishizu, M. Ohuchi, F. Nemoto und M. Suga, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 2932 (1973).

⁵⁾ Y. Kurita, T. Sonoda und M. Sato, J. Catal. 19, 82 (1970).

Hier wird in Fortführung unserer Untersuchungen^{1, 2, 6)} überprüft, welche Auswirkungen β -ständige $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Donatorgruppen⁷⁾ auf die Spinverteilung und auf die Stabilität der Radikalkationen dieser π -Systeme haben. Im Gegensatz zum leicht zugänglichen 4,4'-Biphenylderivat **2**⁸⁾ läßt sich die sterisch gedrängte Verbindung 9,10-Bis(trimethylsilylmethyl)anthracen (**1**) durch Grignardierung von 9,10-Dibromanthracen mit Mg und $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ nur in Spuren herstellen (vgl. exp. Teil); der Nachweis erfolgte durch ESR-spektroskopische Charakterisierung des Radikalkations. Die abgewinkelten *cis/trans*-isomeren 9,10-Bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydroanthracene (**3**)⁹⁾ sind durch reduktive Silylierung von Anthracen zugänglich; ein tetrasubstituiertes Derivat kann wegen der räumlichen Überlappung von R_3Si -Gruppen und *peri*-Wasserstoffatomen nicht erhalten werden.



A) ESR-Spektren der Radikalkationen

Einelektronen-Oxidation von **1** und **2** sowie des *cis/trans*-Isomerengemisches von **3** mit AlCl_3 in H_2CCl_2 liefert auch bei Temperaturen < 240 K nur begrenzt beständige Radikalkationen; die erzielbaren Konzentrationen bleiben gering. Die Radikalkationen der entsprechenden Methylderivate, 9,10-Dimethylantracen und 4,4'-Dimethylbiphenyl, sind demgegenüber stabiler^{3, 4)}.

Das 9,10-Bis(trimethylsilylmethyl)anthracen-Radikalkation ($1^{\bullet\oplus}$) läßt sich bei Einelektronen-Oxidation des Produktgemisches aus der Reaktion von 9,10-Dibromanthracen mit $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2\text{Cl}/\text{Mg}$ anhand seines ESR-Spektrums (Abb. 1 A) identifizieren. Die Simulation mit plausiblen Kopplungsparametern (Abb. 1, B) stimmt mit dem experimentellen Spektrum zufriedenstellend überein; lediglich die Linien mit $M_H = \pm 1$ des großen Quintetts sind durch Überlagerung in ihrer Intensität vermindert (Abb. 1, A). Dieser Befund kann wie bei $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -substituierten Benzolen⁶⁾ durch *cis/trans*-Isomerie der $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Gruppen relativ zur Molekülebene erklärt werden: hier wird jedoch keine Veränderung im *g*-Faktor, sondern offenbar eine geringe Variation der Methylenprotonen-Kopplungskonstante beobachtet. Das Spektrum zeigt zwischen 180 und 240 K keine Temperaturabhängigkeit.

Das 4,4'-Bis(trimethylsilylmethyl)biphenyl-Radikalkation ($2^{\bullet\oplus}$) läßt sich aus der Neutralverbindung **2**, die eine niedrige 1. Ionisierungsenergie $\text{IE}_1 = 7.60$ eV aufweist, erwartungsgemäß¹⁰⁾ mit AlCl_3 in H_2CCl_2 erzeugen. Maximale Verstärkung erlaubt, ein hochaufgelöstes ESR-Spektrum zu beobachten (Abb. 2, A). Wegen der starken Dämpfung

⁶⁾ Vgl. H. Bock und W. Kaim, Chem. Ber. **111**, 3552 (1978), und zitierte Literatur.

⁷⁾ Vgl. die Zusammenfassung von C. G. Pitt, J. Organomet. Chem. **61**, 49 (1973), und zitierte Lit.

⁸⁾ Dissertation H. Alt, Univ. München 1969.

⁹⁾ R. M. G. Roberts, J. Organomet. Chem. **110**, 281 (1976).

¹⁰⁾ H. Bock, W. Kaim und H. E. Rohwer, J. Organomet. Chem. **135**, C 14 (1977).

bei der Spektrenaufnahme resultiert bei Simulation (Abb. 2, B) keine perfekte Übereinstimmung; die drei Kopplungen durch je 4 äquivalente Protonen sowie die zusätzliche Hyperfeinaufspaltung durch die Trimethylsilylprotonen sind jedoch deutlich zu erkennen. Die ungewöhnlich kleine Silylmethyl-Kopplung $a_{\text{H}}^{\text{SiMe}_3}$ wird möglicherweise durch Überlagerung von *cis/trans*-Isomeren vorgetäuscht; Radikalkationen von Biphenyl-derivaten besitzen meist hohe Energiebarrieren für die Rotation um die zentrale $\text{C}_1\text{C}'_1$ -Bindung. Wie beim Anthracen-Derivat 1^{\oplus} ließ sich auch für 2^{\oplus} im Bereich 180 bis 240 K keine Temperaturabhängigkeit feststellen.

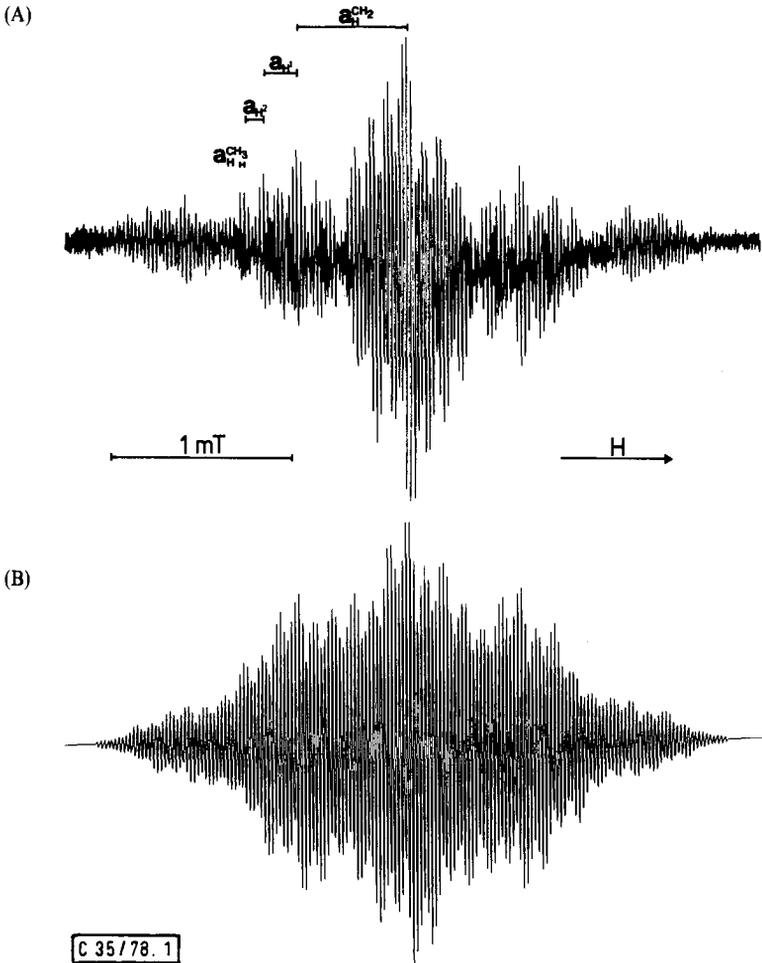
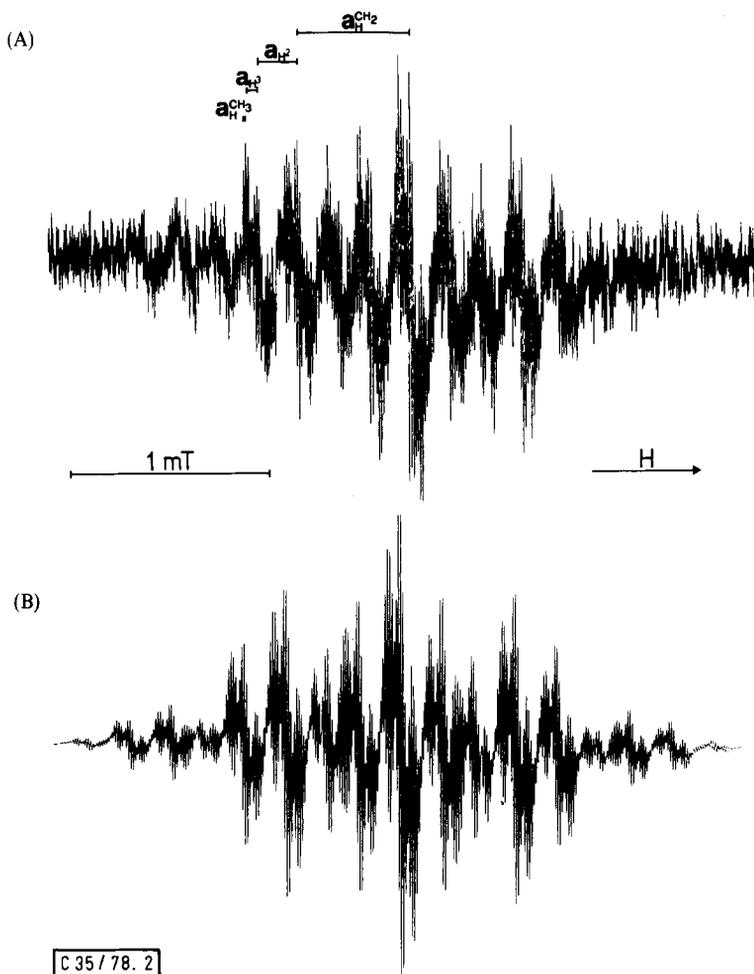


Abb. 1. ESR-Spektrum des Radikalkations von 9,10-Bis(trimethylsilylmethyl)anthracen (1^{\oplus}) bei 200 K (A) mit Simulation (B)

Versuche zur chemischen oder elektrolytischen Reduktion der Biphenylverbindung **2** führten auch unter schonenden Bedingungen²⁾ zur Abspaltung des $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Restes: nach Wasserstoff-Abstraktion bildet sich das Radikalanion von 4,4'-Dimethylbiphenyl.

Die Empfindlichkeit der Silylgruppe in Benzyl- oder Allylstellung gegenüber nucleophilem Angriff ist bekannt¹¹⁾, dagegen sind solche Verbindungen gegenüber Elektrophilen relativ beständig – wie die Radikalkation-Erzeugung mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ belegt.



C 35 / 78. 2

Abb. 2. ESR-Spektrum des Radikalkations von 4,4'-Bis(trimethylsilylmethyl)biphenyl (2^{\oplus}) bei 200 K (A) mit Simulation (B)

cis/trans-9,10-Bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydroanthracen-Radikalkationen (3^{\oplus}) entstehen bei der Einelektronen-Oxidation des 1:1-Isomerengemisches **3** ($IE_1 = 7.55$ eV) als relativ unbeständige Spezies. Das ESR-Spektrum (Abb. 3, A) läßt sich infolge der offensichtlich überlagerten Signale zweier Radikale – möglicherweise der *cis/trans*-Isomeren – durch Simulation nicht perfekt reproduzieren (Abb. 3, B); hervorgehoben sei jedoch die Übereinstimmung im Mittelbereich und bezüglich der Gesamtbreite.

¹¹⁾ Vgl. C. Eaborn und W. Bott in *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, Vol. 1, Ed. A. G. MacDiarmid, Marcel Dekker Inc., New York 1968.

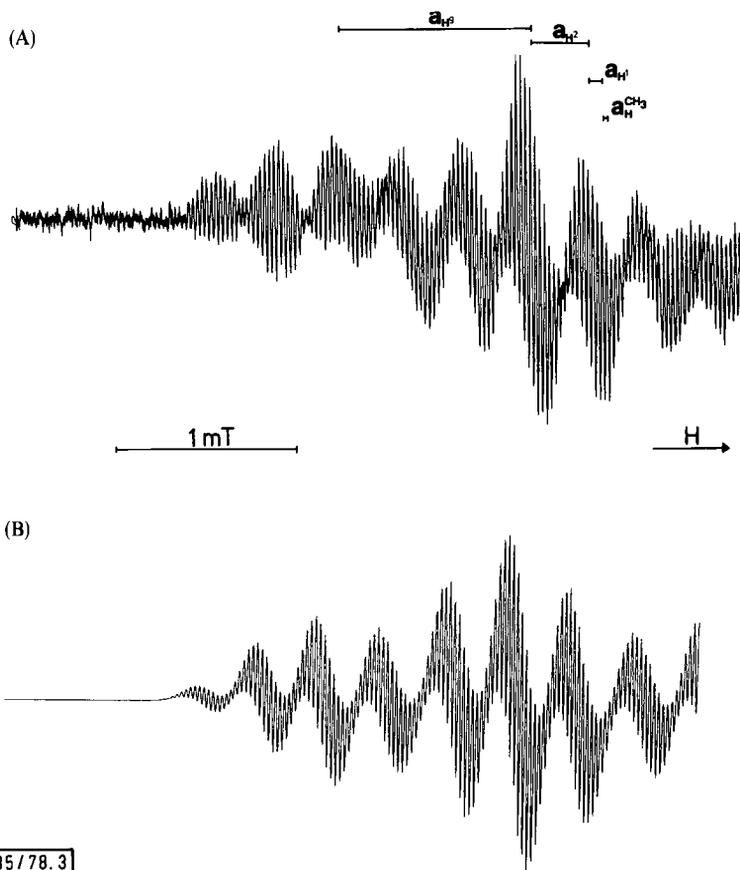


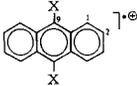
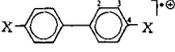
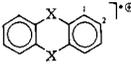
Abb. 3. ESR-Spektrum des mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ oxidierten *cis/trans*-Isomerenmischung von 9,10-Bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydroanthracen ($3^{\cdot\oplus}$): Tieffeldhälfte bei 200 K (A) und Simulation (B)

Wie ersichtlich wird das ESR-Spektrum (Abb. 3) von der großen Kopplung zweier äquivalenter Protonen dominiert – es wird somit das Radikalkation des *cis*-Isomeren beobachtet –; die Hyperfeinstruktur-Aufspaltung zeigt auch die 18 Methylprotonen der beiden $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Substituenten. Aus einem 98 *cis*:2 *trans*-Isomerenmischung (vgl. exp. Teil) entsteht das gleiche ESR-Spektrum (Abb. 3).

B) Diskussion der ESR-Kopplungskonstanten

Die zur Simulation der ESR-Spektren (B in Abb. 1, 2, 3) verwendeten Kopplungskonstanten finden sich in Tab. 1 jeweils denen geeigneter Vergleichsverbindungen gegenübergestellt. Die Zuordnung der Sätze äquivalenter Protonen wurde anhand von HMO-Spinpopulationen $\rho_{\mu}^{\text{HMO}} = (c_{J\mu}^{\text{HMO}})^2$ getroffen (vgl. z. B. Tab. 2).

Tab. 1. ESR-Kopplungskonstanten a_X (mT) der Radikalkationen 1^{\oplus} , 2^{\oplus} und 3^{\oplus} sowie von Vergleichs-Radikalkationen ($R = CH_3$)

	X	$a_{H(1)}$	$a_{H(2)}$	$a_{H(9)}$	$a_{H}^{SiR_3}$
	H ¹²⁾	0.306	0.138	0.653	—
	CH ₃ ¹²⁾	0.254	0.119	0.800 ^{a)}	—
	CH ₂ SiR ₃	0.183	0.105	0.610 ^{a)}	0.022
	X	$a_{H(2)}$	$a_{H(3)}$	$a_{H(4)}$	$a_{H}^{SiR_3}$
	H ⁵⁾	0.337	0.052	0.674	—
	CH ₃ ⁴⁾	0.264	<0.003	0.879 ^{a)}	—
	CH ₂ SiR ₃	0.201	0.053	0.554 ^{a)}	0.012
	X	$a_{H(1)}$	$a_{H(2)}$	a_X	
	CHSiR ₃	0.074	0.319	$\left\{ \begin{array}{l} 1.055 a_{H(9)} \\ 0.026 a_{H}^{SiR_3} \end{array} \right\}$	
	NH ¹³⁾	0.066	0.171	0.614	
	NR ¹⁴⁾	0.062	0.168	0.686	
	O ¹⁵⁾	<0.01	0.252	b)	
	S ¹⁶⁾	0.14	0.128	0.915	

a) Kopplungskonstante für β -Protonen.

b) Nicht beobachtet.

Für π -Systeme lassen sich π -Spinpopulationen aus den Kopplungskonstanten für α -Protonen nach *McConnell*³⁾ gemäß (1)

$$a_{H(\alpha)} = Q \cdot \rho_{\alpha}^{\pi} \quad (1)$$

und aus den Kopplungskonstanten für β -Protonen aus der Heller/McConnell-Beziehung³⁾

$$a_{H(\beta)} = (B_0 + B_2 \cos^2 \Theta) \rho_{\beta}^{\pi} \quad (2)$$

ermitteln. Als Parameter haben sich für zahlreiche $(H_3C)_3SiCH_2$ -substituierte Benzol-Radikalkationen $|Q| = 3.5$ mT, $B_0 = 0.4$ mT und $B_2 = 7$ mT bewährt⁶⁾. Für die Anthracen- und die Biphenyl-Derivate empfiehlt es sich, den geringeren HMO-Eigenwert des obersten besetzten Orbitals durch den verringerten Parameter $B_2 = 6$ mT zu berücksichtigen¹⁷⁾; B_0 und $|Q|$ bleiben unverändert. Unter der zusätzlichen Annahme, daß in der $(CH_3)_3SiCH_2$ -Vorzugskonformation die Si/C-Bindung senkrecht zur Molekül-

¹²⁾ J. R. Bolton und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **40**, 3307 (1964), und J. R. Bolton, A. Carrington und A. D. McLachlan, Mol. Phys. **5**, 31 (1962).

¹³⁾ B. L. Barton und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **41**, 1455 (1964).

¹⁴⁾ R. F. Nelson, D. W. Leedy, E. T. Seo und R. N. Adams, Z. Anal. Chem. **224**, 184 (1967).

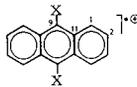
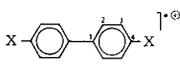
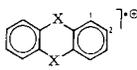
¹⁵⁾ T. N. Tozer und L. D. Tuck, J. Chem. Phys. **38**, 3035 (1963).

¹⁶⁾ P. D. Sullivan, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3618 (1968).

¹⁷⁾ M. Brustolon, C. Corvaja und G. Giacometti, Theoret. Chim. Acta **22**, 90 (1971).

ebene steht, lassen sich „experimentelle“ Spinpopulationen ρ_μ^π berechnen, die in Tab. 2 den HMO-Erwartungswerten $\rho_\mu^{\text{HMO}} = (c_{J\mu}^{\text{HMO}})^2$ gegenübergestellt sind.

Tab. 2. Vergleich „experimenteller“ Spinpopulationen ρ_μ^π der Radikalkationen $1^{\bullet\oplus}$, $2^{\bullet\oplus}$ und $3^{\bullet\oplus}$ ($R = \text{CH}_3$) mit denen der Derivate $X = \text{H}, \text{CH}_3$ sowie HMO-Erwartungswerten

	X	ρ_1^π	ρ_2^π	ρ_9^π	$\sum_{\mu=1}^{10} \rho_\mu^\pi$	$\rho_{11}^{\pi \text{ a)}}$
	(HMO)	0.097	0.048	0.193	0.966	0.008
	H	0.087	0.039	0.187	0.878	0.030
	CH ₃	0.073	0.034	0.235	0.897	0.026
	CH ₂ SiR ₃	0.052	0.030	0.321	0.791	0.007
	X	ρ_2^π	ρ_3^π	ρ_4^π	$\sum_{\mu=2,2'}^{4,4'} \rho_\mu^\pi$	ρ_1^π
	(HMO)	0.090	0.020	0.158	0.756	0.122
	H	0.096	0.015	0.193	0.830	0.085
	CH ₃	0.075	<0.001	0.259	0.819	0.091
	CH ₂ SiR ₃	0.057	0.015	0.292	0.873	0.063
	X	ρ_1^π	ρ_2^π	$\sum_{\mu=2} \rho_\mu^\pi$	$\rho_X^{\text{a, b)}}$	
	(HMO)	0.000	0.125 ^{b)}	0.500	0.125	
	CHSiR ₃	0.021	0.091	0.488	0.138	

^{a)} Berechnet nach $(1 - \sum \rho_\mu^\pi)/n$.

^{b)} Für rasche Übertragung zwischen beiden Benzolringen (vgl. Text).

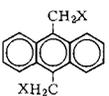
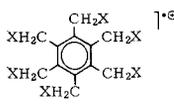
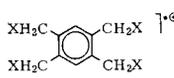
Der Vergleich von „experimentellen“ und HMO-Spinpopulationen (Tab. 2) sichert die getroffene Zuordnung und zeigt zugleich für die Anthracen- und Biphenyl-Radikalkationen $1^{\bullet\oplus}$ und $2^{\bullet\oplus}$ die beträchtliche Spindelokalisation durch die $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -Gruppen: Mit Ausnahme der Substitutionszentren ρ_9^π ($1^{\bullet\oplus}$) und ρ_4^π ($2^{\bullet\oplus}$) nehmen die Spinpopulationen meist in der Reihenfolge ρ_μ^π (H) > ρ_μ^π (CH_3) > ρ_μ^π ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ab. Im Vergleich zu $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -substituierten Benzol-Radikalkationen⁶⁾ ist diese Störung 2. Ordnung der π -Systeme immer noch relativ stark, obwohl die Differenz zwischen der σ_{CSi} -Bindung und den π -Ausgang orbitalen größer und damit das Ausmaß der σ/π -Hyperkonjugation geringer geworden ist. Die Ringprotonen-Kopplungskonstanten des $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -substituierten 9,10-Dihydroanthracen-Radikalkations $3^{\bullet\oplus}$ sind größer als die der isovalenzelektronischen Heterocyclen mit NH-, O- oder S-Brücken (Tab. 1). Dieser Befund legt nahe, die Spinverteilung in dem silylierten Radikalkation $3^{\bullet\oplus}$ durch rasche Elektronenübertragung zwischen zwei 1,2-substituierten Benzolsystemen zu beschreiben: Es wird jeweils das antisymmetrische Orbital (π_{as}) einfach besetzt, und die Kopplungskonstante $a_{\text{H}(2)}$ ergibt nach (1) mit $|Q| = 3.5 \text{ mT}$ die Spindichte $\rho_2^\pi = 0.091$, welche mit dem HMO-Erwartungswert $\rho_\mu^{\text{HMO}} = (c_{J\mu}^{\text{HMO}})^2/2 = 0.25/2 = 0.125$ (Tab. 2) in Anbetracht der starken

Substituentenstörung noch ausreichend übereinstimmt. Im Gegensatz dazu läßt sich die Spinverteilung in den Radikalkationen der Heterocyklen (vgl. Tab. 1) nicht mehr durch zwei überbrückte Benzolsysteme charakterisieren. Die freien Elektronenpaare der Heteroatome werden offenbar weitgehend in das π -System integriert, und die Radikalkationen dieser 16 π -Elektronensysteme zeigen eine stärker auf den mittleren Ring konzentrierte Verteilung des ungepaarten Elektrons.

Aus dem Vergleich der Kopplungskonstanten trimethylsilylmethyl- und methylsubstituierter Radikalkationen lassen sich sogenannte *R*-Werte definieren¹⁸⁾ (3),

$$R = \frac{a_{\text{H}}^{\text{CH}_2\text{X}}}{a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}} = \frac{\langle \cos^2 \Theta \rangle}{0.5} \quad (3)$$

Tab. 3. Kopplungskonstanten $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$ und $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2\text{SiR}_3}$ (mT) sowie *R*-Werte (3) für $\text{R}_3\text{SiH}_2\text{C}$ -substituierte Radikalationen, freie Radikale und Radikalkationen ($\text{R} = \text{CH}_3$)

Vergleichsverbindungen		$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_2\text{SiR}_3}$	<i>R</i> -Wert
$\text{R}_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{X} \uparrow^{\ominus}$	19)	0.820	0.648	0.79
 \uparrow^{\ominus}		0.800	0.610	0.76
$\text{R}_3\text{C}-\text{C}(\text{R}_3)-\text{CH}_2\text{X}$	20)	2.235	1.576	0.71
$\text{O}_2\text{N}^{\ominus}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{X}$	21)	0.398	0.275	0.69
$\text{H}-\text{C}(\text{H})-\text{CH}_2\text{X}$	22)	2.687	1.768	0.66
$\text{XH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{X} \uparrow^{\ominus}$		0.879	0.554	0.63
$\text{RO}-\text{N}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{X}$	23)	0.340	0.210	0.62
 \uparrow^{\ominus}	6)	0.645	0.353	0.55
 \uparrow^{\ominus}	6)	1.070	0.579	0.54

¹⁸⁾ T. M. Mc Kinney und D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2806 (1967).

¹⁹⁾ H. J. Sipe jr. und R. West, J. Organomet. Chem. **70**, 367 (1974).

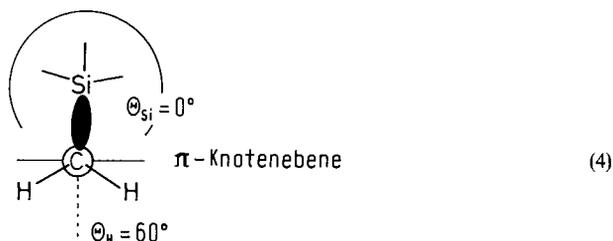
²⁰⁾ D. Griller und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6715 (1974).

²¹⁾ T. Kawamura, T. Kono, K. Akao und T. Yonezawa, 13th ESR Symposium, Nagoya 1974.

²²⁾ T. Kawamura und J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. **94**, 648 (1972).

²³⁾ H. Sakurai, T. Uchida und M. Kira, J. Organomet. Chem. **107**, 15 (1976).

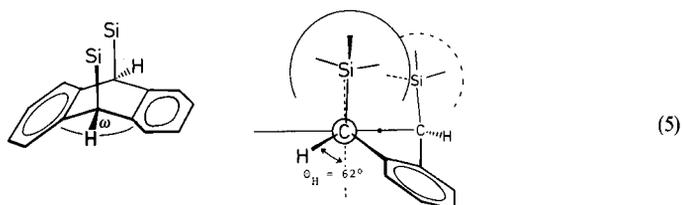
die für unbehinderte Rotation ($\langle \cos^2 \Theta \rangle = 0.5$) maximal $R = 1$ und für eine eingefrorene Vorzugskonformation (4) mit $\cos^2 60^\circ = 0.25$ minimal $R = 0.5$ betragen. Literatur-



bekannte und eigene R -Werte für die $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiH}_2\text{C}$ -Gruppe in Radikalanionen, freien Radikalen und Radikalkationen faßt Tab. 3 zusammen.

Den R -Werten (Tab. 3) entnimmt man, daß sie für Radikale $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}^* - \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ etwa 0.7 betragen und für Verbindungen, in denen Rotationen durch *ortho*-ständige Sechsring-Wasserstoffe behindert werden, zwischen 0.6 und 0.8 liegen. Die geringsten R -Werte weisen sterisch überfüllte, mehrfach $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -substituierte Benzole auf⁶⁾. Das Biphenyl-Radikalkation 2^{\oplus} liegt an der unteren Grenze *para*-substituierter Benzolderivate. Unerwartet groß ist der R -Wert für das Anthracen-Radikalkation 1^{\oplus} , da hier die $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -Rotation durch die *peri*-ständigen Wasserstoffatome stark eingeschränkt sein sollte. Die Ursache für diese Unstimmigkeit könnte einerseits in den unterschiedlichen Spinpopulationen ρ^π liegen, wodurch die Näherung für R (3) ungültig würde. Andererseits kann aber bereits die freie Rotation der Methylgruppe im Radikalkation von 9,10-Dimethylantracen behindert sein^{24, 25)}. Ein weiteres Argument für letztere Annahme liefert der Vergleich der H_3C -Kopplungskonstanten in den Radikalkationen von 9,10-Dimethylantracen und 4,4'-Dimethylbiphenyl (Tab. 1): Trotz des größeren Molekülorbitalkoeffizienten im Anthracen ist die Methylprotonen-Kopplungskonstante hier kleiner als in der Biphenylverbindung.

Das Radikalkation von *cis*-9,10-Bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydroanthracen kann entweder planar sein oder wie die Neutralverbindung in einer Boot-Konformation gemäß (5)



vorliegen⁹⁾. Diese Frage läßt sich aus der Kopplungskonstante des β -ständigen Protons beantworten, da sich der Diederwinkel zwischen den beiden Benzolringen nach der Heller/McConnell-Beziehung (2) wie folgt abschätzen läßt: Unter der Annahme negativer Kopplungskonstanten $a_{\text{H}(1)}$ und $a_{\text{H}(2)}$ (Tab. 1) berechnet sich mit $Q = -3.5 \text{ mT}$ aus $(1 - \Sigma \rho_{\text{H}}^\pi)/4$

²⁴⁾ J. J. Rush und T. I. Taylor, J. Phys. Chem. **68**, 2534 (1964).

²⁵⁾ Vgl. auch G. Vincow in Radical Ions, Ed. E. T. Kaiser und L. Kevan, Wiley-Interscience, New York 1968.

als Spinpopulation in den *ortho*-ständigen Brückenzentren $\rho_X = 0.138$ (Tab. 2). Bei der Anwendung von Gleichung (2) auf cyclische Systeme muß das Quadrat der MO-Koeffizientensumme berücksichtigt werden²⁶⁾; für gleichartige Substitution ist demnach $\rho^\pi = (2 \cdot \sqrt{\rho_0^\pi})^2 = 4 \cdot \rho_0^\pi$. Mit den Parametern $B_0 = 0.4$ mT und $B_2 = 7$ mT ergibt sich dann für Θ ein Wert von 62° und somit bei unverzerrter Tetraedergeometrie am α -Kohlenstoffatom ein Diederwinkel zwischen den Benzolsystemen von $\approx 125^\circ$. Die axialen C/Si-Bindungen stehen dann fast senkrecht auf den Benzolebenen in optimaler Anordnung für σ_{CSi}/π -Hyperkonjugation – die relativ großen Kopplungskonstanten der Trimethylsilylprotonen (Tab. 1) sind hiermit ebenfalls in Einklang. Im *cis*-Dihydroanthracen-Radikalkation $3^{\bullet\oplus}$ ist die gewinkelte Struktur (5) somit hyperkonjugativ begünstigt, und es resultieren zwei Benzol-Untersysteme, während in den Radikalkationen der 1,4-Dihydrophenazine, von Dibenzo-1,4-dioxin oder von Thianthren starke n_X/π -Wechselwirkungen die Spindelokalisation fördern und vermutlich zu eingeebneten Strukturen führen.

Die Untersuchungen wurden vom *Fonds der Chemischen Industrie* sowie durch das *Land Hessen* gefördert.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian T 60, CDCl₃-Lösungen mit TMS als innerem Standard. – 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 (${}^2P_{3/2} = 12.13$ eV) und Argon (${}^2P_{3/2} = 15.76$ eV). – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler-Automat FP 2/FP 51. – Dünnschicht-Chromatographie: Fertigfolien Al₂O₃ 60 F_{2.54} (Merck), Laufmittel n-Hexan. – Elementaranalysen wurden freundlicherweise von der analytischen Abteilung der Farbwerke Hoechst AG durchgeführt.

Die *Computer-Simulation der ESR-Spektren* mit bis zu 2375 theoretischen Linien ($1^{\bullet\oplus}$ und $2^{\bullet\oplus}$) wurde mit Hilfe des in Lit.⁶⁾ charakterisierten Programmes 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* $1^{\bullet\oplus}$, $2^{\bullet\oplus}$ und $3^{\bullet\oplus}$ diente das in Lit.⁶⁾ beschriebene Verfahren der Einelektronen-Oxidation mit AlCl₃/CH₂Cl₂, hierbei muß insbesondere auf die Einhaltung der tiefen Temperaturen ($T < \approx 200$ K) geachtet werden.

Aus 2 ($E_{1/2}^{\text{red}} = -2.28$ V⁸⁾) wurde bei der *Einelektronen-Reduktion* mit Kalium/Dimethoxyethan/Dicyclohexyl-18-krone(6) und durch „intra muros“-Elektrolyse²⁾ in Acetonitril/Dimethylformamid/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat selbst bei -80°C lediglich das 4,4'-Dimethylbiphenyl-Radikalanion⁴⁾ erhalten.

Synthesen: Die nachfolgenden Reaktionen erfolgten unter nachgereinigtem Dreiring-Stickstoff in Schlenck-Geräten. Lösungsmittel wurden vor der Verwendung in Umlaufapparaturen mit Trockenmitteln wie z. B. Natrium/Kalium (Kohlenwasserstoffe, Ether) oder Phosphorpentoxid (Chlorkohlenwasserstoffe, Nitrile) behandelt und unter Stickstoff destilliert.

9,10-Bis(trimethylsilylmethyl)anthracen (I): Versuche zur Darstellung aus 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen (Kodak) und Trimethylchlorsilan über eine „in situ“-Grignard-⁸⁾ oder eine Wurtz-Fittig-Reaktion⁶⁾ lieferten keine nachweisbare Menge von I. Als weitere Variante wurde die

²⁶⁾ D. H. Whiffen, Mol. Phys. 6, 223 (1963).

Grignard-Kupplung von 9,10-Dibromanthracen mit (Chlormethyl)trimethylsilan durchgeführt: Eine Lösung von 30 mmol 9,10-Dibromanthracen und 60 mmol (Chlormethyl)trimethylsilan (Fluka) in 200 ml THF wird mit 60 mmol Magnesium-Spänen versetzt und vorsichtig erwärmt. Nach kurzer Zeit tritt die Grignard-Reaktion ein, es wird 24 h unter Rückfluß erhitzt, eingeeengt und mit Chloroform extrahiert. Die NMR-Analyse weist auf ein Produktgemisch mit nur geringem Anteil trimethylsilyl-enthaltender Verbindungen hin, die Oxidation mit $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei tiefen Temperaturen zeigt das für 1^{\oplus} erwartete ESR-Spektrum. Versuche zur Isolierung von **1** scheiterten an dem zu geringen Anteil (<2%) im Produktgemisch.

4,4'-Bis(trimethylsilylmethyl)biphenyl (2)⁸⁾: Darstellung aus 4,4'-Bis(chlormethyl)biphenyl durch „in situ“-Grignard-Reaktion⁸⁾. Sublimations-P. 70°C/0.1 mbar, Schmp. (aus Methanol) 80°C. — ¹H-NMR: $\delta = 0.04$ (s, 18 H), 2.11 (s, 4 H), 7.25 (m-AA'BB', 8 H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Si}_2$ (326.6) Ber. C 73.5 H 9.3 Gef. C 73.5 H 9.3

cis/trans-9,10-Bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydroanthracen (3)⁹⁾: Eine Lösung von 50 mmol Anthracen und 120 mmol Trimethylchlorsilan in 100 ml THF wird zusammen mit 100 mmol Kalium 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren, Einengen des Filtrats und Umkristallisieren aus Ethanol erhält man ein 1:1-Gemisch der beiden *cis/trans*-Isomeren, Ausb. 63%. Wiederholung der Reaktion mit Lithium in Benzol/Diethylether (1:1)⁹⁾ erbrachte in 35 proz. Ausb. eine Isomerengemisch mit 2% *trans*-3/98% *cis*-3 vom Schmp. 69°C. — ¹H-NMR (*cis*): $\delta = 0.02$ (s, 18 H), 3.85 (s, 2 H), 7.00 (ps, 8 H). (*trans*): $\delta = -0.10$ (s, 18 H), 3.63 (s, 2 H), 6.97 (ps, 8 H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Si}_2$ (324.6) Ber. C 74.0 H 8.7 Gef. C 74.2 H 8.9

[35/78]