

Substituenteneffekte und Störung von π -Systemen, XXXVI¹⁾

Me₃C-, Me₃Si-, Me₃Ge-, Me₃Sn- und Me₃Pb-substituierte Benzol- und Naphthalin-Derivate und ihre Radikalanionen

Wolfgang Kaim, Holger Tesmann und Hans Bock*

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

Eingegangen am 18. Dezember 1979

Der Einfluß von Substituenten $-X(CH_3)_3$ ($X = C, Si, Ge, Sn, Pb$) in 1,4-disubstituierten Benzolen und Naphthalinen wird untersucht: PE-Spektren und CT-Anregungsenergien liefern die Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand des Neutralmoleküls M und den einzelnen Zuständen des Radikalkations M^{\oplus} . Reduktionspotentiale können mit den Energiedifferenzen zwischen dem Radikalanion M^{\ominus} und M korreliert werden. Während sich die Bleiverbindungen nicht reversibel reduzieren lassen, gelingt es durch Verwendung des Reduktionssystems K/Dicyclohexyl-18-krone-6 in DME, beständige Me₃Ge- und Me₃Sn-substituierte Radikalanionen zu erzeugen. Ihre hochaufgelösten ESR-Spektren erlauben ⁷³Ge-, ¹¹⁷Sn- und ¹¹⁹Sn-Isotopenkopplungen zu beobachten. Ebenso konnte das Radikalanion von 1,4-Di-*tert*-butylbenzol erstmals nachgewiesen werden.

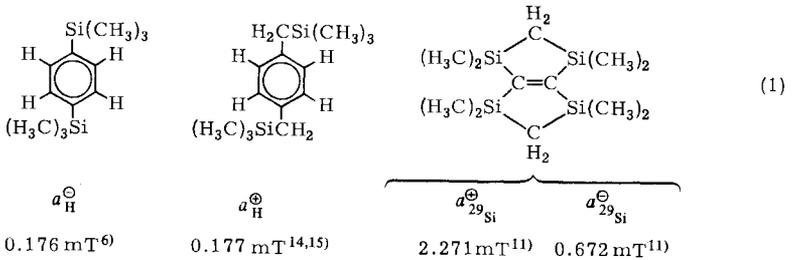
Substituent Effects and Perturbation of π -Systems, XXXVI¹⁾

Me₃C-, Me₃Si-, Me₃Ge-, Me₃Sn-, and Me₃Pb-Substituted Benzene and Naphthalene Derivatives and Their Radical Anions

The effects of substituents $-X(CH_3)_3$ ($X = C, Si, Ge, Sn, Pb$) in 1,4-disubstituted benzenes and naphthalenes are investigated: PE spectra and CT excitation energies yield the energy differences between the ground state of the neutral molecule M and the various states of its radical cation M^{\oplus} . Reduction potentials can be correlated with the energy differences between the radical anion M^{\ominus} and M. Whereas lead compounds did not undergo reversible reduction, by use of the reduction system K/dicyclohexyl-18-crown-6 in DME, persistent Me₃Ge- and Me₃Sn-substituted radical anions could be generated. Their high-resolution ESR spectra allow to observe ⁷³Ge, ¹¹⁷Sn, and ¹¹⁹Sn isotope coupling. Also for the first time, the radical anion of 1,4-di-*tert*-butylbenzene could be identified.

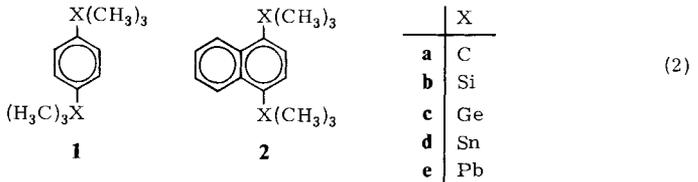
Trialkylsilyl-substituierte π -Systeme verhalten sich bei Abgabe oder Aufnahme eines Elektrons ambivalent: Die starke π -Akzeptorwirkung^{2, 3)} von R₃Si-Gruppen begünstigt die Erzeugung beständiger Radikalanionen in Lösung^{4–11)}, andererseits erniedrigen Trialkylsilyl-(R₃Si-) und insbesondere Trialkylsilylalkyl-Substituenten (R₃SiCH₂-) die Ionisierungsenergie von π -Systemen und ermöglichen so die Erzeugung neuartiger Radikalkationen^{11–17)} mit Hilfe des Einelektronenoxidations-Systems AlCl₃/CH₂Cl₂, z. B. gemäß (1).

Die unterschiedlichen Substituenteneffekte von Me₃C-, Me₃Si- und Me₃Ge-Gruppen in aromatischen Radikalanionen sind bereits mehrfach verglichen worden^{5, 8–10)}; dage-



gen waren außer dem wenig beständigen 4,4'-Bis(trimethylstannyl)biphenylid⁵⁾ keine weiteren Radikalanionen mit $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sn}$ -Substituenten bekannt. Kürzlich berichteten wir über die Einelektronen-Reduktion monosubstituierter Naphthalin-Derivate mit $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$ -Substituenten ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)²⁾, deren Beständigkeit sich durch Zugabe von 18-Kronenether-6 als komplexierendem Agens für das K^{\oplus} -Gegenion erheblich erhöhen ließ¹⁸⁾.

Nachstehend werden die Gasphasen-Ionisierung, die Charge-Transfer-Anregung sowie das Reduktionsverhalten der repräsentativen Organometall-Verbindungen **1a–e** und **2a–e** aus der VI. Hauptgruppe des Periodensystems beschrieben.



Die Meßdaten IE_n , $\nu_{\text{m}}^{\text{CT}}$ und $E_{1/2}^{\text{Red}}$ liefern Informationen über die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Molekülzuständen; die ESR-Kopplungskonstanten erlauben Rückschlüsse auf die Spin- und Ladungsverteilung.

A. Photoelektronen-Spektren: Ionisierung in der Gasphase

Die PE-Spektren monosubstituierter Benzole $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_3)_3$ mit Elementen X der IV. Hauptgruppe des Periodensystems sind bereits vergleichend diskutiert und anhand von MO-Modellen interpretiert worden^{19, 20)}. In den 1,4-disubstituierten Benzolderivaten **1a–e** hat die 1,4-Zweifachsubstitution eine größere Aufspaltung der ersten beiden Ionisationsbanden zur Folge; zugleich wird erstmals eine Blei-Verbindung in derartige Untersuchungen einbezogen (Abb. 1).

Die niedrigsten Ionisierungsenergien der 1,4-disubstituierten Benzol-Derivate **1** (Tab. 1) zeigen Substituenteneffekte, welche denjenigen der monosubstituierten Derivate ähnlich sind²⁰⁾: IE_1 und IE_2 sind via Kopmans Theorem den beiden gestörten und daher nicht mehr entarteten Benzol- $\pi(\text{e}_{2g})$ -Orbitalen π_s und π_{as} zuzuordnen, die folgenden Ionisierungen entsprechen Radikalkation-Zuständen mit überwiegender Anteilen σ_{CX} und/oder σ_{Ring} .

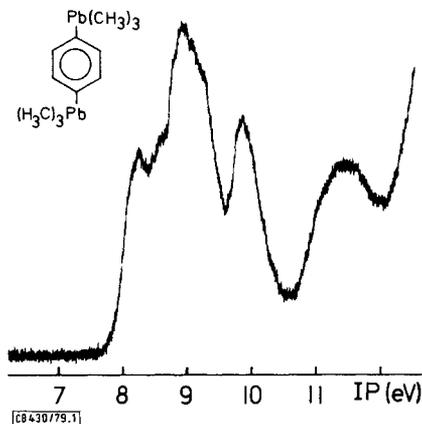


Abb. 1. He(I)-PE-Spektrum von 1,4-Bis(trimethylplumbyl)benzol (**1e**) im Energiebereich 6 bis 13 eV

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien IE_n^v (eV) 1,4-disubstituierter Benzole **1a–e** und Naphthaline **2b** und **d**

	X	IE_1	IE_2	$IE_{n \geq 3}$ (eV)	
	H	9.25	9.25	11.40	12.23
	CMe ₃	8.40	8.90	(>10.5) ^{a)}	
	SiMe ₃	8.7	9.0	9.7	(10.8) ^{a)}
	GeMe ₃	8.6	9.0	9.5	(10.4) ^{a)}
	SnMe ₃	8.5	8.9	(9.6) ^{a)}	(9.8) ^{a)}
	PbMe ₃	8.25	(8.6) ^{a)}	(8.9) ^{a)}	9.8
	H	8.15	8.88	10.10	
	SiMe ₃	7.85	8.6	9.45	
	SnMe ₃	7.80	8.6	(9.4) ^{a)}	

^{a)} Überlappende Banden.

Die CMe₃-Gruppe erniedrigt als starker hyperkonjugativer Donator¹⁶⁾ (Störung 2. Ordnung) die erste Ionisierungsenergie relativ zu Benzol um $\Delta IE_1 = 0.85$ eV (Tab. 1); die geringere Absenkung $\Delta IE_2 = 0.35$ eV kann durch eine induktive Störung beschrieben werden^{15, 21)}. Die Me₃Si-, Me₃Ge- und Me₃Sn-substituierten Derivate zeigen erwartungsgemäß²⁾ kleinere Differenzen ΔIE_1 und ΔIE_2 (Tab. 1), dagegen sinken die σ_{CX} -Ionisierungen, und es tritt eine Bandenhäufung im niederenergetischen Bereich auf: so sind im PE-Spektrum der Bleiverbindung **1e** (Abb. 1) unterhalb von 10 eV bereits fünf Ionisierungen zu beobachten. Von diesen könnte die Bande bei 9.8 eV zumindest teilweise der Ionisierung von Methyl-Radikalen²²⁾ zuzuschreiben sein, da zur Erzeugung des Meßdampfdruckes von etwa 0.1 Torr die luftbeständige Verbindung **1e** auf etwa 100 °C erhitzt werden muß. Die erste Ionisierungsenergie von **1e** ist deutlich niedriger als die des entsprechenden Zinn-Derivates (Tab. 1), ein Befund, der sich qualitativ mit einer Mischung von Benzol- π - und σ_{PbC} -Orbitalen erläutern läßt: Bereits Tetramethylblei weist eine erste Ionisierungsenergie von 8.76 eV²³⁾ auf.

Naphthaline zeigen üblicherweise drei PE-Ionisierungen im niederenergetischen Bereich, die den Orbitalen A_u , B_{1u} und B_{2g} zugeordnet werden. Ein Vergleich der untersuchten Derivate **2b** und **d** bestätigt die Erwartung: So sollte die 2. Ionisierung, da das B_{1u} -Orbital einen Knoten durch die Substitutionszentren aufweist²⁴, nur induktiv beeinflusst und am wenigsten abgesenkt werden. Zugleich wird wieder die geringe Varianz in der Reihe Si-(Ge)-Sn deutlich (Tab. 1).

Trotz ersten Ionisierungsenergien von 7.85 und 7.80 eV ließen sich die Naphthalin-Derivate **2b** und **d** nicht zu Radikalkationen in Lösung oxidieren¹³⁻¹⁷, die Empfindlichkeit α - R_3Si - und α - R_3Sn -substituierter π -Systeme gegenüber elektrophilen Agenzien²⁵) verhindert vermutlich eine reversible Einelektronen-Oxidation.

B. Charge-Transfer(CT)-Anregungsenergien

CT-Anregungsenergien von Donator/Akzeptor-Komplexen sind bei Verwendung des gleichen Akzeptors und bei sterischen gleichartigen¹⁵) Donatormolekülen der vertikalen Ionisierungsenergie des Donators D ²⁶) direkt proportional. Alle untersuchten Verbindungen, auch das Bleiderivat **1e**, reagieren mit Tetracyanethylen (TCNE) in H_2CCl_2 zu bei Raumtemperatur beständigen Donator/Akzeptor-Komplexen. In ihren Elektronenspektren überlappen teils die Absorptionsbanden, so daß zur Ermittlung der ersten und zweiten CT-Anregungsenergien der TCNE-Komplexe von **1a-e** sowie von **2b** und **d** eine Bandenzerlegung²⁶) erforderlich ist (Tab. 2).

Tab. 2. CT-Anregungsenergien $\tilde{\nu}_{1,2}^{CT}$ (cm^{-1}) der TCNE-Komplexe von Me_3X -substituierten Benzolen und Naphthalinen in CH_2Cl_2

	X	$\tilde{\nu}_1^{CT}$	$\tilde{\nu}_2^{CT}$ (cm^{-1})
	CMe ₃	19 700	23 900
	SiMe ₃	22 000	24 400
	GeMe ₃	21 600	24 800
	SnMe ₃	20 900	24 500
	PbMe ₃	20 000	a)
	SiMe ₃	17 000	22 150
	SnMe ₃	16 400	21 900

a) Mehrere überlappende Banden.

Die CT-Anregungsenergien korrelieren mit den PES-Ionisierungsenergien zufriedenstellend; die Regression (3)

$$\tilde{\nu}_m^{CT} = 6696 \cdot IE_n^v - 35\,673 \quad (3)$$

weist die geringe Standardabweichung $SE = 339$ auf. Die PE-spektroskopisch ermittelten Substituenteneffekte wie die Reihenfolge $Pb \approx C \gg Sn > Ge > Si$ oder die Konstanz der zweiten Ionisierung, die jeweils Radikalkation-Zuständen mit Knotenebenen durch die Substitutionszentren zugeordnet werden, erfahren eine weitere Bestätigung.

C. Erzeugung der Radikalanionen und Analyse ihrer ESR-Spektren

Radikalanionen der 1,4-disubstituierten Benzole **1a–c** sind bereits beschrieben worden: So ließ sich die Di-*tert*-butylverbindung **1a** zu einem wenig beständigen Radikal-kation oxidieren²⁷⁾, eine Einelektronen-Reduktion mit Kalium in 1,2-Dimethoxyethan (DME) mißlang jedoch^{6, 10)} bisher. Dagegen sind die Radikalanionen von 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol (**1b**) und 1,4-Bis(trimethylgermyl)benzol (**1c**) bekannt und teils ESR-spektroskopisch untersucht worden^{5–8)}. Bemerkenswerterweise ist die Stabilität des Me_3Ge -substituierten Radikal-anions $\mathbf{1c}^\ominus$, für das lediglich die Phenylprotonen-Kopplungskonstante bestimmt werden konnte⁸⁾, bereits wieder geringer als die des Me_3Si -Derivates $\mathbf{1b}^\ominus$.

Bei unseren Untersuchungen erwies sich die Alkalimetall-Reduktion in DME unter Hinzufügung von Kronenether als vorteilhaft. Allgemein führt die Alkalimetall-Komplexierung oft zu höherer Beständigkeit empfindlicher Radikal-anionen in Lösung^{2,18)}, und es lassen sich noch Verbindungen mit sehr negativem Reduktionspotential reduzieren²⁸⁾.

1,4-Di-*tert*-butylbenzol-Radikal-anion ($\mathbf{1a}^\ominus$)

Bei der K + Kronenether-Reduktion von 1,4-Di-*tert*-butylbenzol (**1a**) konnte zunächst nur die intensive ESR-Resonanzlinie „solvatisierter Elektronen“⁶⁾ beobachtet werden. Nach längerer Einwirkung bei 200 K wird ein Quintett mit einer Kopplungskonstante von 0.455 mT sichtbar (Abb. 2), welches dem Radikal-anion $\mathbf{1a}^\ominus$ zugeordnet wird. Die Überlagerung durch das ESR-Signal des freien Elektrons ist, wie in anderen Fällen²⁹⁾, auf das Gleichgewicht $\text{M} + \text{e}^\ominus \rightleftharpoons \text{M}^\ominus$ zurückzuführen, welches hier überwiegend auf der Seite von M liegt.

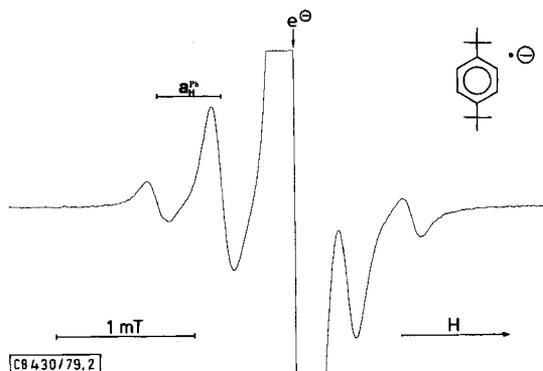


Abb. 2. Reaktion von Kalium und Dicyclohexyl-18-krone-6 in DME mit 1,4-Di-*tert*-butylbenzol (**1a**) bei 200 K: ESR-Spektrum bestehend aus dem Signal des freien Elektrons (e^\ominus) und dem Quintett des Radikal-anions $\mathbf{1a}^\ominus$

Die Quintett-Kopplungskonstante von 0.455 mT kann mit der für das *tert*-Butylbenzol-Radikal-anion ($a_{\text{H}_o} = a_{\text{H}_m} = 0.466 \text{ mT}^4$) verglichen werden. Sie ist signifikant kleiner als die Ringprotonenkopplung im *p*-Xylol-Radikal-anion ($a_{\text{H}} = 0.534 \text{ mT}^{30)$) – entsprechend stärkerer π/σ_{CC} -Delokalisation in der höher alkylierten Verbindung.

1,4-Bis(trimethylgermyl)benzol-Radikalanion (1c[⊖])

Für das Radikalanion 1c[⊖] ist bislang nur eine Protonenkopplung angegeben worden⁸⁾, offenbar waren Konzentration oder Beständigkeit des Radikals zu gering,

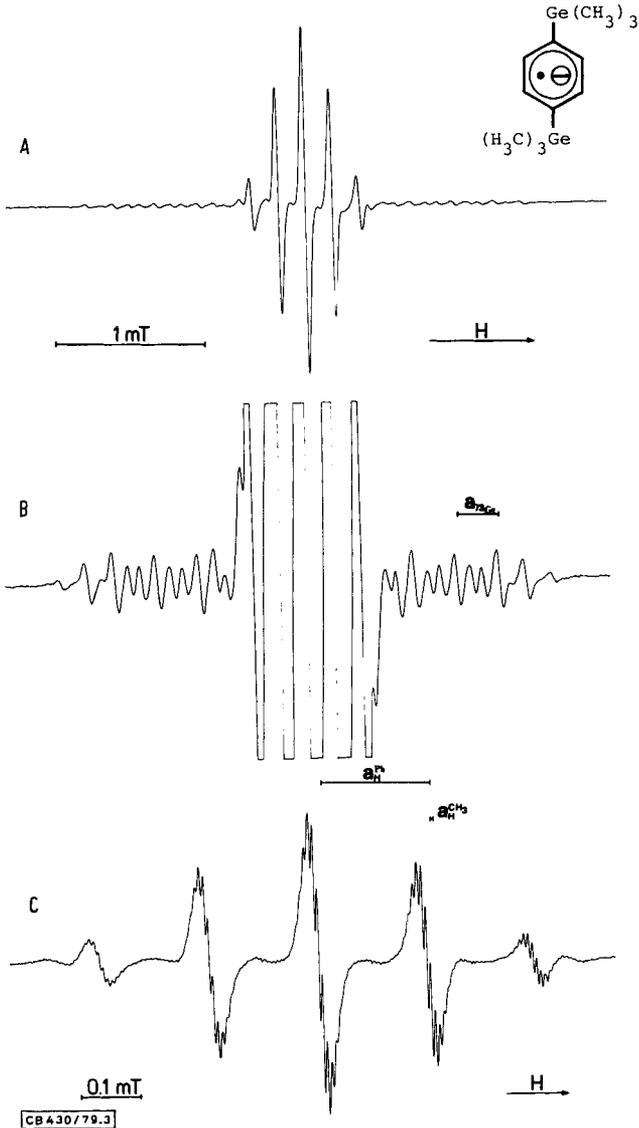


Abb. 3. ESR-Spektren des Radikalanions von 1,4-Bis(trimethylgermyl)benzol 1c[⊖], erzeugt mit K in DME unter Zusatz von Dicyclohexyl-18-krone-6: Gesamtspektrum (A), verstärktes Gesamtspektrum mit ⁷³Ge-Satelliten (B) sowie hochaufgelöster Mittelteil (C)

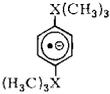
um weitere Meßdaten zu erhalten. Durch Verwendung von Dicyclohexyl-18-krone-6 gelingt es jedoch, eine bis etwa 280 K beständige Lösung des Anion-Radikals $1c^{\ominus}$ in DME herzustellen und hochaufgelöste ESR-Spektren aufzunehmen (Abb. 3).

Die durch Kronenether-Zugabe erreichbare hohe Konzentration erlaubt, die Kopplungskonstante des ^{73}Ge -Isotops zu bestimmen, welches im natürlichen Isotopengemisch mit 7.76% Häufigkeit vertreten ist. Der ungewöhnliche Kernspin $I = 9/2$ von ^{73}Ge führt zu einem Satellitenspektrum mit einer 10fachen Aufspaltung des Phenylprotonen-Quintetts (Abb. 3, B), wobei die Intensität etwa 1.5% des Hauptspektrums beträgt (Abb. 3, A und B). Eine stark verdünnte Lösung des Radikalanions $1c^{\ominus}$ zeigt schließlich noch die Hyperfeinaufspaltung durch die 18 Germylmethylprotonen (Abb. 3, C).

Reduktion der Me_3Sn - und Me_3Pb -Derivate

Versuche, auch 1,4-Bis(trimethylstanny)lbenzol (**1d**) unter möglichst schonenden Bedingungen zu reduzieren – Umsetzung mit K in einer Lösung von DME/THF (1:1) unter Zusatz von Dicyclohexyl-18-krone-6 – führten jedoch auch bei 180 K nicht zu einem ESR-spektroskopisch nachweisbaren Radikalanion. Reduktionsversuche der Bleiverbindung **1e** blieben gleichfalls ohne Ergebnis.

Tab. 3. ESR-Hyperfeinkopplungskonstanten a_X (mT) der Radikalanionen von 1,4-Di-*tert*-butyl-, 1,4-Bis(trimethylsilyl)- und 1,4-Bis(trimethylgermyl)benzol (**1a**–**c** $^{\ominus}$) in DME

X	a_{H}^{Ph}	a_X	$a_{\text{H}}^{\text{XCH}_3}$ (mT)
	C	0.455	– a)
	Si ⁷⁾	0.176	0.617
	Ge	0.176 ^{b)}	0.281
			0.0065

a) Nicht beobachtet. – b) $a_{\text{H}}^{\text{Ph}} = 0.188$ mT in THF⁸⁾.

Die Kopplungskonstanten der Radikalanionen **1a** $^{\ominus}$, **1b** $^{\ominus}$, **1c** $^{\ominus}$ sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Halbstufen-Reduktionspotentiale

Die besondere Stabilität des Me_3Si -substituierten Radikalanions **1b** $^{\ominus}$ wird auch durch polarographische Reduktionspotentiale deutlich: Während sich die Me_3C -, Me_3Ge - und Me_3Sn -substituierten Benzole **1a**, **c** und **d** im Meßbereich $E_{1,2}^{\text{Red}} > -2.5$ V nicht mehr reduzieren lassen, ist das Potential von 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol (**1b**) ($E_{1,2}^{\text{Red}} = -2.36$ V) dem der Bleiverbindung ($E_{\text{Red}}(\mathbf{1e}) = -2.34$ V) vergleichbar. Im letzteren Falle verläuft die Einelektronen-Einlagerung – wie das unsymmetrische Wechselstrom-Polarogramm zeigt – allerdings irreversibel³¹⁾. Alle untersuchten Naphthalinderivate **2a**–**e** lassen sich im polarographischen Meßbereich reduzieren (Tab. 4).

Bemerkenswert ist bei den Me_3X -substituierten Naphthalinen (Tab. 4) – wie bereits bei den Benzolderivaten **1** erwähnt – die leichte Elektroneneinlagerung in die Me_3Si - und Me_3Pb -Verbindungen. Während Me_3Ge - und Me_3Sn -Substituenten schwächere π -Akzeptoren als die Me_3Si -Gruppe sind, wirken Alkylsubstituenten als Elektronendo-

Tab. 4. Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1,2}^{\text{Red}}$ (V) von Naphthalin und 1,4-disubstituierten Derivaten

	X	$E_{1,2}^{\text{Red}}$ (V)	X	$E_{1,2}^{\text{Red}}$ (V)
	H	-2.00	Ge(CH ₃) ₃	-1.86 ⁷⁾
	CH ₃	-2.03	Sn(CH ₃) ₃	-1.88
	Si(CH ₃) ₃	-1.81 ^{a)}	H/Pb(CH ₃) ₃	-1.81 ²⁾

a) In Lit.⁷⁾ werden -1.80 V angegeben.

natoren – ein Effekt, der insbesondere auch durch die Spinverteilung in Alkylbenzol-Radikalanionen illustriert wird³⁰⁾.

Die polarographischen Meßdaten entsprechen den beobachteten Stabilitäten der durch chemische Reduktion mit Alkalimetallen erzeugten Radikalanionen. Diese lassen sich aufgrund der niedrigen Reduktionspotentiale (Tab. 4) nicht nur aus Naphthalin³²⁾ selbst sowie den Me₃Si- und Me₃Ge-Verbindungen⁷⁻⁹⁾, sondern auch aus dem Di-*tert*-butyl-Derivat **2a**⁹⁾ als beständige Species erzeugen. Hier soll insbesondere über die Ein-elektronen-Reduktion von 1,4-Bis(trimethylstannylnaphthalin (**2d**) berichtet werden, bei der es gelang, die Metall-Hyperfeinkopplungskonstanten $a_{117\text{Sn}}$ und $a_{119\text{Sn}}$ zu messen.

1,4-Bis(trimethylstannylnaphthalin-Radikalanion (**2d**[⊖])

Unter Zusatz von Dicyclohexyl-18-krone-6 reagiert eine entgaste Lösung von **2d** in DME mit einem Kaliumspiegel bei Temperaturen $T < 270$ K zu einem beständigen Radikalanion; erst nach einigen Tagen wird die Abscheidung von elementarem Zinn beobachtet. Hochofauflösung des intensiven ESR-Signals enthüllt außer dem Hauptspektrum (Abb. 4, A und C) zwei Satelliten-Dubletts (Abb. 4, B), welche von den beiden Isotopen ¹¹⁷Sn ($I = 1/2$, 7.51 % nat. Häufigkeit) und ¹¹⁹Sn ($I = 1/2$, 8.45 % nat. Häufigkeit) hervorgerufen werden.

Erwartungsgemäß besteht das Hauptsignal des ESR-Spektrums von **2d**[⊖] aus drei Triplets (Abb. 4, C). Nach Verstärken lassen sich sämtliche Linien des Satellitenspektrums erkennen (Abb. 4, B); die kleinere der beiden Kopplungskonstanten wird dem Isotop ¹¹⁷Sn mit der etwas geringeren natürlichen Häufigkeit zugeordnet. Die Kopplungskonstanten sind in Tab. 5 den Literaturwerten für die Radikalanionen **2a**[⊖] – **2c**[⊖] gegenübergestellt.

Das Verhältnis der beiden temperaturabhängigen Zinn-Kopplungskonstanten $a_{119\text{Sn}}/a_{117\text{Sn}} = 1.046$ ist exakt gleich dem Verhältnis der magnetischen Kernmomente $\mu_{119\text{Sn}}/\mu_{117\text{Sn}}$ ^{33a)}; die Spinverteilung sollte demnach vom Isotop unabhängig sein. Bemerkenswert ist ferner die größere Linienbreite und damit geringere Höhe des Hochfeldsatelliten (Abb. 4, B). Dieser durch anisotrope Wechselwirkungen hervorgerufene Effekt erlaubt die Bestimmung des Vorzeichens der Kopplungskonstanten a_{Sn} ^{33b)}: Wegen des negativen magnetischen Kernmoments der Zinn-Isotope ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn und unter Annahme einer positiven Spindichte ρ_{Sn} resultiert ein negatives Vorzeichen der Zinn-Kopplungskonstanten. Wegen des gleichartigen Mechanismus der Spinübertragung und wegen der ebenfalls negativen magnetischen Kernmomente sollten daher auch die ⁷³Ge- und ²⁹Si-Kopplungskonstanten negative Vorzeichen tragen. Anisotropie-

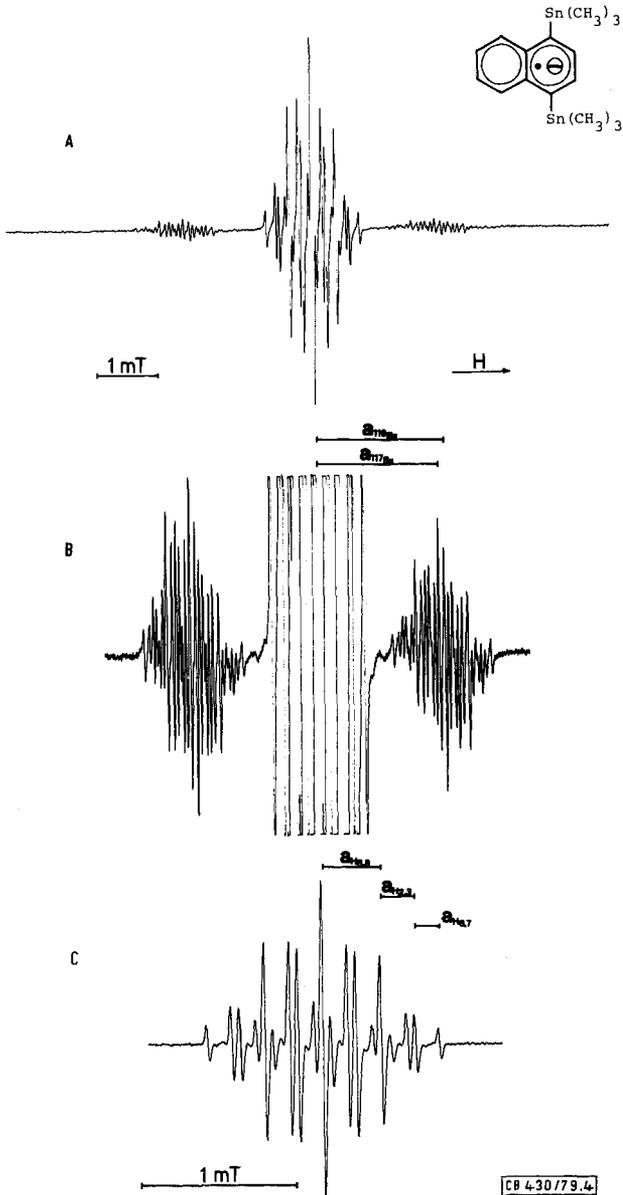


Abb. 4. ESR-Spektrum des Radikalanions von 1,4-Bis(trimethylstannyl)naphthalin (2d^{\ominus}), erzeugt mit K in DME unter Zusatz von Dicyclohexyl-18-krone-6: Gesamtspektrum (A), verstärktes Gesamtspektrum mit ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Satelliten (B) sowie hochaufgelöstes Hauptspektrum (C)

Untersuchungen an Silicium-substituierten Radikalanionen haben bislang noch keinen Aufschluß über das Vorzeichen der ^{29}Si -Kopplungskonstante ergeben³⁴⁾. Dieser wäre

auch für McLachlan-Berechnungen wichtig, welche für ^{29}Si -Kopplungskonstanten in den Radikalanionen trimethylsilyl-substituierter π -Systeme eine vereinfachte Beziehung $a_{\text{Si}} = Q_{\text{CSi}} \cdot \rho_{\mu}$ nahelegen, wobei Q_{CSi} die Polarisation in der σ_{CSi} -Bindung durch das ungepaarte Elektron am Zentrum μ beschreibt³⁴). Aufgrund der – wie abgeleitet – negativen Kopplungskonstanten a_{Si} erhält somit auch der Parameter Q_{CSi} ein negatives Vorzeichen – analog zum Karplus-Fraenkel-Parameter Q_{CC} , für ^{13}C -Kopplungskonstanten³⁵).

Tab. 5. Vergleich der ESR-Kopplungskonstanten a_{X} (mT) der Radikalanionen von Naphthalin und 1,4-disubstituierten Derivaten sowie der berechneten Spinpopulation $\sum \rho_{\mu}$ im unsubstituierten Naphthalin-Ring

X	$a_{\text{H}_{2,3}}$	$a_{\text{H}_{5,8}}$	$a_{\text{H}_{6,7}}$	$a_{\text{H}}^{\text{XCH}_3}$	a_{X}	$\sum_{\mu=5}^8 \rho_{\mu}^{\text{e}}$
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3^{\text{9)}$	0.175	0.525	0.175	– a)	0.516
	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^{\text{7)}$	0.231	0.319	0.141	0.006	0.463
	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_3^{\text{8)}$	0.213	0.372	0.154	0.004	– a) 0.388
	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	0.212	0.370 ^{b)}	0.160	– a)	$\left\{ \begin{array}{l} 3.858^{\text{c)}$ \\ 4.035^{\text{d)} \end{array} \right. 0.394
	$\text{H}^{\text{32)}$	0.183	0.495	0.183	–	0.495

a) Nicht beobachtet. – b) Bei 270 K; bei 210 K 0.378 mT. – c) Kopplung des Isotops ^{117}Sn bei 270 K; bei 210 K 3.948 mT. – d) Kopplung des Isotops ^{119}Sn bei 270 K; bei 210 K 4.128 mT. –

e) Berechnet nach der McConnell-Gleichung $\rho = a_{\text{H}}/Q$ mit $Q = 2.712 \text{ mT} = \sum \rho_{\text{Naphthalin}}^{\text{CH}}$.

Die Temperaturabhängigkeit der beiden Kopplungsparameter a_{Sn} und $a_{\text{H}_{5,8}}$ hat ihre Ursache vermutlich in der sterischen Wechselwirkung zwischen dem Trimethylstannyl-Substituenten und dem *peri*-Wasserstoffatom. In analoger Betrachtungsweise wird die „Deformation“ von Trimethylsilylgruppen infolge räumlicher Bedrängnis zur Erklärung der ungewöhnlichen geringen Silylmethylprotonen-Kopplungskonstante im Radikalanion 2b^{\ominus} herangezogen⁷).

Abschließend sei noch auf den Vergleich der Spindichten $\sum \rho_{\mu}$ für die Zentren $\mu = 5, 6, 7, 8$ im unsubstituierten Naphthalin-Ring (Tab. 5) hingewiesen: Relativ zu Naphthalin selbst, für das gleichmäßige Verteilung ausgewiesen wird, erhöhen Alkylgruppen die Spindichte, während die anderen Me_3X -Substituenten aus der IVb-Gruppe in der Reihenfolge $\text{Me}_3\text{Sn} < \text{Me}_3\text{Ge} < \text{Me}_3\text{Si}$ absenken. Trimethylsilyl-Gruppen wirken damit in den hier verglichenen Derivaten als die stärksten π -Akzeptoren.

D. Zusammenfassung der Substituenteneffekte

Die untersuchten 1,4-disubstituierten Benzole **1a–e** und Naphthalinderivate **2a–e** zeigen charakteristische Sequenzen von Substituenteneffekten³⁶) bei der Abgabe und bei der Aufnahme eines Elektrons:

Ionisierung oder Einelektronen-Oxidation

1. Me_3C -Substituenten erniedrigen als (hyperkonjugative) Donatoren die erste Ionisierungsenergie beträchtlich.

2. Me_3Si -, Me_3Ge - und Me_3Sn -Substituenten unterscheiden sich in ihrem Einfluß auf die π -Ionisierungen nur wenig; die Absenkung ist geringer als bei entsprechenden Kohlenstoff-Derivaten. Auffallend sind jedoch die in der Reihe $\text{Me}_3\text{Si} < \text{Me}_3\text{Ge} < \text{Me}_3\text{Sn}$ zunehmend leichteren σ_{CX} -Ionisierungen.

3. Me_3Pb -Substitution führt zur stärksten Erniedrigung der ersten Ionisierungsenergie. Die elektronenreichen σ_{CX} -Bindungen bewirken eine Bandenhäufung im niederenergetischen Bereich des PE-Spektrums.

Einelektronen-Reduktion

1. Alkylgruppen und insbesondere *tert*-Butyl-Substituenten erschweren die Einelektronen-Reduktion, das ungepaarte Elektron verteilt sich überwiegend auf den unsubstituierten Teil des π -Systems.

2. Trimethylsilylgruppen erleichtern die Elektroneneinlagerung beträchtlich, die Spinpopulation konzentriert sich auf den Me_3Si -substituierten aromatischen Kern des Naphthalinsystems.

3. Me_3Ge - und Me_3Sn -Substituenten sind zwar ebenfalls noch π -Elektron-Akzeptoren, jedoch schwächer als die Me_3Si -Gruppe: Die Reduktionspotentiale liegen höher, und die Spinpopulation im substituierten aromatischen Kern ist kleiner als bei der Si-Verbindung (vgl. jedoch die identische Phenylprotonen-Kopplung in $\mathbf{1b}^{\ominus}$ und $\mathbf{1c}^{\ominus}$).

Die Substituenten-Reihenfolge $\text{Me}_3\text{Si} > \text{Me}_3\text{Ge} \approx \text{Me}_3\text{Sn}$ kann auf die unterschiedlichen Bindungslängen zurückgeführt werden; längere Bindungen d_{CX} sollten die π -Akzeptorwirkung vermindern:

X	Si	Ge	Sn	Pb
d_{CX} (pm) ³⁷⁾	193	198	218	229

(4)

Überraschenderweise sind (Trimethylplumbyl)benzole und -naphthaline leichter reduzierbar als die entsprechenden Silylverbindungen; infolge der irreversiblen Einelektronen-Aufnahme – vermutlich bedingt durch eine Spaltung von C–Pb-Bindungen – konnte jedoch kein Me_3Pb -substituiertes Radikalanion erzeugt werden.

Die Untersuchungen wurden durch den *Freistaat Bayern* und das *Land Hessen* gefördert. Dank gilt auch dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Liebig-Stipendium (W.K.).

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian T 60, CCl_4 -Lösungen mit Cyclohexan ($\delta = 1.43$) als internem Standard. – Photoelektronen-(PE)-Spektren: Perkin Elmer PS 16 mit heizbarem Einlaß, Eichung mit Xenon (²P_{3/2}: 12.13 eV) und Argon (²P_{3/2}: 15.76 eV).

Charge-Transfer(CT)-Anregungsenergien: Die Komplexe wurden durch Eintragen von sublimiertem Tetracyanäthylen in CH_2Cl_2 -Lösungen des jeweiligen Aromaten erhalten. Absorptionsspektren wurden durch ein Gerät Cary N 14 gemessen, die Bandenanalyse erfolgte nach bekannten Verfahren (vgl. Lit.^{1, 26)}).

Polarographische Reduktionspotentiale: Metrohm Polarocord E 261 R mit mechanischer Regulation der Hg-Tropffrequenz (3.57 Hz), Messungen bei 25 °C gegen Quecksilber in 0.1M Lösung von n-Tetrabutylammoniumiodid in Dimethylformamid (Uvasol). Die Wechselstrom-(AC)-Polarogramme wurden bei einer Spannungsamplitude von 30 mV mit der Frequenz 60 Hz aufgenommen, die Eichung erfolgte mittels Naphthalin ($E_{\text{Red}} = -2.00$ V) als Referenzsubstanz.

Elektronenspinresonanzen-(ESR)-Spektren: Varian E 9 mit Tieftemperaturzubehör E 257, Meßfrequenz 9.5 GHz, 330 mT Magnetfeldstärke und 100 kHz Feldmodulation. Eichung mit Perylen-Radikalanion³⁸). Die Erzeugung der Radikalanionen erfolgte durch Alkalimetallreduktion in Hochvakuum-Glasapparaturen: Hierzu wird in einem Seitenarm zunächst durch Destillation ein frischer Kaliumspiegel erzeugt. Auf ca. 1 mg Substrat und etwa 5 mg Dicyclohexyl-18-krone-6 (Aldrich) werden dann 1 ml trockenes 1,2-Dimethoxyethan (DME) kondensiert.

Nach Abschmelzen der Apparatur unter Hochvakuum bringt man die Lösung im Kältebad kurz mit dem K-Spiegel in Kontakt; ein Ausbleiben der tiefblauen Farbe solvatisierter Elektronen zeigt im allgemeinen Reduktion an. Die Lösung wird schließlich in die angebrachte ESR-Küvette (DURAN-Glasröhrchen, $d_i = 2$ mm) transferiert und zunächst bei tiefer Temperatur ESR-spektroskopisch untersucht.

Darstellung der Verbindungen: Die metallorganischen Umsetzungen wurden unter N₂-Schutzgasatmosphäre in Schlenk-Geräten durchgeführt. Für die besonders vorteilhafte „in situ Grignard“-Reaktion³⁹) wird eine *allgemeine Arbeitsvorschrift* angegeben: Zu einem 50prozentigen Überschuß an pulverisiertem Magnesium und der Trimethylchlorverbindung (H₃C)₃XCl in absol. THF wird die aromatische Halogen-Verbindung getropft. Nach Abklingen der Reaktion erhitzt man einige Tage unter Rückfluß, hydrolysiert vorsichtig mit verd. Salzsäure, ethert aus und isoliert nach Trocknen mit Na₂SO₄ und Abziehen der Lösungsmittel das Produkt durch Umkristallisieren aus Methanol und/oder durch Sublimation im Vakuum.

1,4-Di-tert-butylbenzol (1a) ist im Handel erhältlich (Aldrich).

1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol (1b) wurde durch „in situ Grignard“-Reaktion aus 1,4-Dibrombenzol hergestellt²⁶): Ausb. 80%, Schmp. 96 °C. – ¹H-NMR: $\delta = 0.26$ (s, 18H), 7.41 (s, 4H).

C₁₂H₂₂Si₂ (222.5) Ber. C 64.78 H 9.97 Gef. C 64.74 H 9.94

1,4-Bis(trimethylgermyl)benzol (1c) läßt sich nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (s. o.) synthetisieren: Ausb. 42%, Schmp. 102 °C. – ¹H-NMR: $\delta = 0.36$ (s, 18H), 7.32 (s, 4H).

C₁₂H₂₂Ge₂ (311.5) Ber. C 46.27 H 7.12 Gef. C 46.34 H 7.17

1,4-Bis(trimethylstannyl)benzol (1d) wurde ebenfalls durch „in situ Grignard“-Synthese dargestellt: Ausb. 40%, Schmp. 124 °C. – ¹H-NMR: $\delta = 0.27$ (s, 18H), 7.30 (s, 4H).

C₁₂H₂₂Sn₂ (403.7) Ber. C 35.70 H 5.49 Gef. C 35.89 H 5.49

1-Brom-4-(trimethylplumbyl)benzol: Aus 12.5 g (0.50 mmol) Magnesium in 200 ml absol. THF wird bei etwa 30 °C Innentemperatur durch langsame Zugabe von 120 g (0.50 mol) 1,4-Dibrombenzol in 250 ml absol. THF die Mono-Grignard-Verbindung hergestellt. Nach 5 h Rühren tropft man 57 g (0.20 mol) Trimethylbleichlorid⁴⁰) so langsam ein, daß die schwach exotherme Reaktion bei 30–40 °C verläuft. Man läßt über Nacht bei Raumtemp. rühren und arbeitet hydrolytisch auf. Fraktionierte Destillation ergibt 52.2 g (65%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 86–88 °C/2 · 10⁻² Torr.

C₉H₁₃BrPb (408.3) Ber. C 26.48 H 3.21 Gef. C 26.37 H 3.22

1,4-Bis(trimethylplumbyl)benzol (1e): Die Lösung von 17.7 g (43.5 mmol) 1-Brom-4-(trimethylplumbyl)benzol in 70 ml absol. THF wird durch eine CO₂/Aceton-Mischung auf –70 °C gekühlt. Man läßt innerhalb 15 min unter Rühren 80 ml (45 mmol) einer 0.56M Lösung von n-Butyllithium in Petrolether eintropfen, wobei sich das metallierte Produkt als weißer Nieder-

schlag ausscheidet. Die -70°C kalte Lösung läßt man unter starkem Rühren bei Raumtemp. rasch in eine Lösung von 8.5 g (30 mmol) Trimethylbleichlorid in 60 ml absol. THF einlaufen und 10 min im Warmwasserbad reagieren. Das Rohprodukt wird nach hydrolytischer Aufarbeitung aus Petrolether umkristallisiert. Reinigung durch wiederholte Sublimation bei $120^\circ\text{C}/0.5$ Torr liefert 13 g (77%) farblose Kristalle mit Schmp. 143°C . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.90$ (s, 18H), 7.32 (s, 4H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Pb}_2$ (580.7) Ber. C 24.82 H 3.82 Gef. C 24.98 H 3.61

1,4-Bis(trimethylsilyl)naphthalin (2b) ließ sich wiederum über die „in situ Grignard“-Synthese darstellen: Ausb. 81%, Schmp. 92°C . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.46$ (s, 18H), 7.57 (s, 2H), 7.73 (m, 4H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Si}_2$ (272.5) Ber. C 70.52 H 8.87 Gef. C 70.54 H 9.05

1,4-Bis(trimethylstannyl)naphthalin (2d) wird unter Anwendung der allgemeinen Arbeitsvorschrift (s. o.) erhalten: Ausb. 10%, Schmp. 91°C . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.42$ (s, 18H), 7.50 (s, 2H), 7.56 (m, 4H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Sn}_2$ (453.7) Ber. C 42.35 H 5.33 Gef. C 42.11 H 5.42

Literatur

- 1) XXXV. Mittel.: vgl. Lit.²⁾; zugleich 43. Mittel. über Radikationen. – 42. Mittel.: *H. Bock, U. Stein und A. Semkow*, Chem. Ber. **113**, 3208 (1980), vorstehend.
- 2) *H. Bock, W. Kaim und H. Tesmann*, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1223 (1978).
- 3) Vgl. z. B. *H. Kwart und K. G. King*, d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus, and Sulfur, Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1977, und die umfassenden Literaturhinweise.
- 4) *J. A. Bedford, J. R. Bolton, A. Carrington und R. H. Prince*, Trans. Faraday Soc. **59**, 53 (1963).
- 5) *M. D. Curtis und A. L. Allred*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2554 (1965).
- 6) *H. Alt, H. Bock, F. Gerson und J. Heinzer*, Angew. Chem. **79**, 933 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 941 (1967).
- 7) *F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt und H. Seidl*, Helv. Chim. Acta **51**, 707 (1968).
- 8) *A. L. Allred und L. W. Bush*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3352 (1968).
- 9) *A. G. Evans, B. Jerome und N. H. Rees*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1973**, 2091.
- 10) *H. J. Sipe jr. und R. West*, J. Organomet. Chem. **70**, 353 und 367 (1974).
- 11) *H. Bock, G. Brähler, G. Fritz und E. Matern*, Angew. Chem. **88**, 765 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 669 (1976); vgl. Z. Anorg. Allg. Chem. **439**, 173 (1978).
- 12) *W. Kaim und H. Bock*, J. Organomet. Chem. **164**, 281 (1979).
- 13) *H. Bock und W. Kaim*, Tetrahedron Lett. **1977**, 2343.
- 14) *H. Bock, W. Kaim und H. E. Rohwer*, J. Organomet. Chem. **135**, C14 (1977).
- 15) *H. Bock und W. Kaim*, Chem. Ber. **111**, 3552 (1978).
- 16) *H. Bock, W. Kaim und H. E. Rohwer*, Chem. Ber. **111**, 3573 (1978).
- 17) *W. Kaim und H. Bock*, Chem. Ber. **111**, 3585 (1978).
- 18) Vgl. *W. Kaim und H. Bock*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6504 (1978), oder Chem. Ber. **111**, 3843 (1978).
- 19) *Y. Vignollet, J. C. Maire, A. D. Baker und O. W. Turner*, J. Organomet. Chem. **18**, 349 (1969).
- 20) *P. K. Bischof, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman und T. B. Jones*, J. Organomet. Chem. **82**, 89 (1974).
- 21) *M. Klessinger*, Angew. Chem. **84**, 545 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 525 (1972).
- 22) Vgl. z. B. *T. Koenig, T. Balle und W. Snell*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 662 (1975), oder *J. Dyke, N. Jonathan, E. Lee und A. Morris*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **72**, 1385 (1976).
- 23) Vgl. z. B. *S. Evans, J. C. Green, P. J. Joachim, A. F. Orchard, D. W. Turner und J. P. Mair*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **68**, 1161 (1972), oder *A. E. Jonas, G. Schweitzer, F. A. Grimm und T. A. Carlson*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **1**, 29 (1972/73).
- 24) *P. A. Clark, F. Brogli und E. Heilbronner*, Helv. Chim. Acta **55**, 1415 (1972); vgl. auch *H. Bock und G. Brähler*, Chem. Ber. **112**, 3081 (1979).
- 25) 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.

- 26) Vgl. z. B. *H. Bock* und *H. Alt*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1569 (1970), sowie dort zitierte Literatur.
- 27) *R. M. Dessau*, *S. Shih* und *E. I. Heiba*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 412 (1970).
- 28) Vgl. z. B. *G. V. Nelson* und *A. v. Zelewsky*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6279 (1975).
- 29) Vgl. z. B. *F. Gerson*, *U. Krynitz* und *H. Bock*, *Angew. Chem.* **81**, 786 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 767 (1969).
- 30) Vgl. *J. R. Bolton* und *A. Carrington*, *Mol. Phys.* **4**, 497 (1961).
- 31) Vgl. hierzu *S. F. Nelson* und *C. R. Kessel*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2392 (1977).
- 32) *D. Lipkin*, *D. E. Paul*, *J. Townsend* und *S. I. Weissman*, *Science* **117**, 534 (1953), oder *F. Gerson*, *B. Weidmann* und *E. Heilbronner*, *Helv. Chim. Acta* **47**, 1951 (1964).
- 33) *B. K. Scheffler* und *H. B. Stegmann*, *Elektronenspinresonanz*, Springer-Verlag, Heidelberg 1970. — ^{33a)} S. 32 f. 33. — ^{33b)} S. 86 ff.
- 34) *F. Gerson*, *J. Heinzer* und *H. Bock*, *Mol. Phys.* **18**, 461 (1970).
- 35) *M. Karplus* und *G. K. Fraenkel*, *J. Chem. Phys.* **35**, 1312 (1961).
- 36) Vgl. z. B. *H. Bock*, *Angew. Chem.* **89**, 631 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 613 (1977).
- 37) *L. O. Brockway* und *H. O. Jenkins*, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2036 (1936).
- 38) *J. R. Bolton*, *J. Phys. Chem.* **71**, 3702 (1967).
- 39) *R. L. Merker* und *M. J. Scott*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2243 (1963).
- 40) *G. Brauer*, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Enke Verlag, Stuttgart 1954.