

RADIKALIONEN

LXVIII *. CYCLOVOLTAMMETRISCHE MESSUNGEN AN ORGANOSILIZIUM-SUBSTITUIERTEN π -SYSTEMEN: ABSCHÄTZUNG DES OXIDATIONSPOTENTIALS FÜR DAS EINELEKTRONENTRANSFER-SYSTEM $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$

HANS BOCK* und ULRIKE LECHNER-KNOBLAUCH **

Chemisches Institut der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, Frankfurt/Main (B.R.D.)

(Eingegangen den 29. April 1985)

Summary

The oxidation potentials of 13 organosilicon derivatives of the π systems ethene, acetylene, cyclohexadiene-1,4, benzene and biphenyl have been determined by cyclic voltammetry in $\text{H}_2\text{CCl}_2/\text{R}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ solution. Correlation with the corresponding first vertical ionization potentials yields the linear regression, $E^{\text{ox}} (\text{V}) = -4.59 + 0.78 IE_1^{\text{v}} (\text{eV})$. For the selective one-electron transfer system $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ from this relationship (based on ESR evidence of radical cations, which can be generated) an oxidation potential $E^{\text{ox}} = +1.6 \text{ V}$ is estimated.

Zusammenfassung

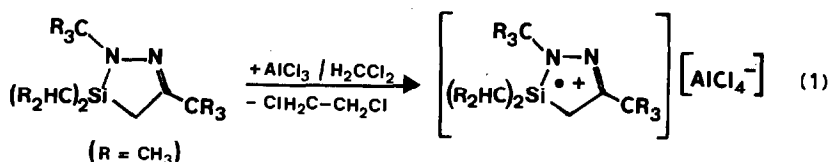
Die Oxidationspotentiale von 13 Organosilizium-Derivaten der π -Systeme Ethen, Acetylen, Cyclohexadien-1,4, Benzen und Biphenyl sind cyclovoltammetrisch in $\text{H}_2\text{CCl}_2/\text{R}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ Lösung bestimmt worden. Korrelation mit den zugehörigen ersten vertikalen Ionisierungsenergien führt zu der linearen Regression $E^{\text{Ox}} (\text{V}) = -4.59 + 0.78 IE_1^{\text{v}} (\text{eV})$. Aus dieser Beziehung lässt sich das selektive Ein-elektronentransfer-System $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ (gestützt auf den ESR-Nachweis der hiermit erzeugbaren Radikalkationen) ein Oxidationspotential $E^{\text{Ox}} = +1.6 \text{ V}$ abschätzen.

* LXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Teil der Dissertation [2].

Ausgangspunkt

Zur chemischen Erzeugung von Molekül-Radikalkationen in inerten Lösungsmitteln sind nur wenige sauerstofffreie Einelektronen-Oxidationsmittel bekannt. Ein seit 1976 häufiger genutztes System ist Aluminiumchlorid in Methylenechlorid [3], mit dem sich eine Vielzahl luft- und wasserempfindlicher Radikalkationen organischer Verbindungen [4] mit Heteroelementen wie B [5], Si [6], N [7], P [8] oder S [9] selektiv erzeugen lassen und das für ESR/ENDOR-Messungen den zusätzlichen Vorteil niedriger Viskosität bei tiefen Temperaturen aufweist [10].



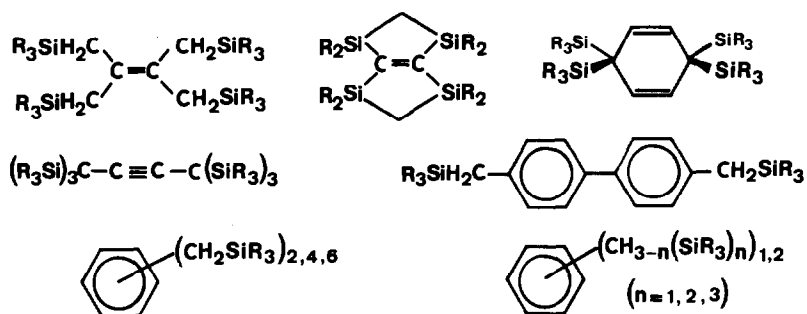
Der Ablauf von $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidationen ist ungeklärt. Bei der 1983 in präparativem Masstab durchgeführten Umsetzung (Gl. 1) konnten das Radikal-Salz mit dem Tetrachloroaluminat-Anion in Substanz isoliert und durch seine Röntgenstruktur charakterisiert sowie 1,2-Dichlorethan gaschromatographisch nachgewiesen werden [11]. Diese Befunde stützen die Annahmen, dass bei $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidationen zuerst aus H_2CCl_2 durch AlCl_3 ein Cl^- -Ion abstrahiert wird, dass das entstehende H_2CCl^+ -Carboniumion das selektive Oxidationsmittel ist, und dass das beim Elektronentransfer entstehende Radikal $\text{H}_2\text{CCl}^\bullet$ teilweise dimerisiert. Ein alternativer Mechanismus könnte über AlCl_2^+ führen, das im Gleichgewicht $2 \text{AlCl}_3 = \text{AlCl}_2^+ + \text{AlCl}_4^-$ sowohl durch Leitfähigkeitsmessungen [12] als auch durch ^{27}Al -NMR [13] nachgewiesen ist.

Das Oxidationspotential des $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Systems ist unbekannt. Zu seiner Eingrenzung sind bislang vertikale Ionisierungsenergien der hiermit noch oxidierbaren Moleküle herangezogen worden: In der Regel muss die Neutralverbindung M, welche mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ in ihr Radikalkation $\text{M}^{\bullet+}$ überführt werden soll, eine vertikale erste Ionisierungsenergie $IE_1^v \leq 7.95 \text{ eV}$ aufweisen [3–9]. Ist die Elektronenentnahme wie im Falle von 1,2-Dithiolan [9c] von erheblichen adiabatischen Strukturänderungen begleitet, welche das hierbei gebildete Radikalkation stabilisieren, so kann die Oxidierbarkeitsgrenze bis auf $IE_1^v 8.25 \text{ eV}$ [9c] angehoben sein. Aus einer literaturbekannten Korrelation von Oxidationspotentialen E^{Ox} (V) und vertikalen ersten Ionisierungsenergien IE_1^v (eV) [14] lässt sich das

$$E^{\text{Ox}} = -6.04 + 0.89 (IE_1^v); (r = 0.92) \quad (2)$$

Oxidationspotential des $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Systems ausgehend von $IE_1^v 7.95 \text{ eV}$ zu $E^{\text{Ox}} \sim 1.04 \text{ V}$ abschätzen; als obere Grenze ergibt sich mit $IE_1^v 8.25 \text{ eV}$ der Wert $E^{\text{Ox}} \sim 1.30 \text{ V}$.

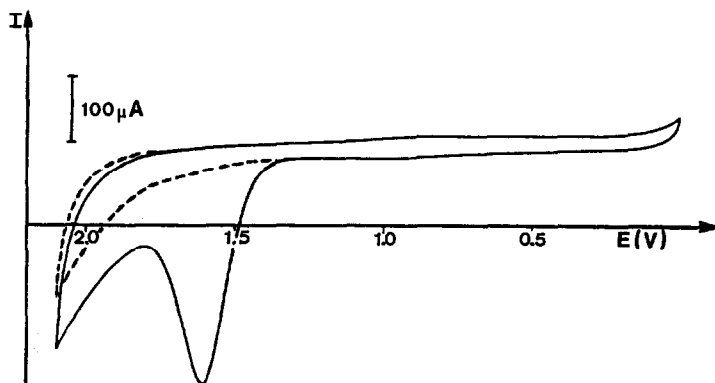
Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen ist es, das Oxidationspotential des $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Einelektronentransfer-Systems genauer festzulegen. Hierzu sollen cyclovoltammetrisch bestimmte adiabatische Oxidationspotentiale mit PE-spektroskopischen vertikalen Ionisierungsenergien folgender trimethylsilyl-substituierter π -Systeme korreliert werden ($\text{R} = \text{CH}_3$):



Insbesondere Substituenten mit β -ständigen Trimethylsilyl-Gruppen, $-\text{CH}_3-n(\text{SiR}_3)_n$, üben eine starke Elektronendonator-Störung aus, welche die erste π -Ionisierungsenergie gegenüber dem unsubstituierten π -System beträchtlich absenkt [6]. Aus diesen Organosilizium-Verbindungen lassen sich daher mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ Radikalkationen erzeugen, deren Spinverteilung, oxidationsbedingte Strukturänderungen und dynamisches Verhalten ESR-spektroskopisch ermittelt werden konnten [6]. Ihre Oxidationspotentiale sind, da elektrochemische Untersuchungen an Organosilizium-Verbindungen bislang nur vereinzelt durchgeführt wurden [15], unbekannt.

Cyclovoltammetrische Oxidationspotentiale Organosiliziumsubstituierter π -Systeme

Die CV-Oxidationspotentiale (Fig. 1) sind in Methylenchlorid/(0.1 M) Tetra-(n-butyl)ammonium-perchlorat als Leitsalz und unter trockenem Ar an einer Glaskohlenstoff-Elektrode GCE gegen SCE bestimmt worden (vgl. Exp. Teil). Alle Oxidationen verlaufen irreversibel; auch bei Erhöhung der Registriergeschwindigkeit bis auf 20 V/s oder Austausch der Glaskohlenstoff- gegen eine Gold-Elektrode [2]. Bei "steady state"-Aufzeichnung wird bereits im zweiten Durchlauf ein beträchtlich erniedrigter CV-Peakstrom beobachtet, der bei nachfolgenden Scans weiter absinkt. Bei einigen Substanzen wie 1,3-Bis(trimethylsilylmethyl)benzen lässt sich bereits im zweiten Durchlauf kein Oxidationspeak mehr registrieren:



Wird die Glaskohlenstoff-Elektrode nach dem ersten Durchlauf poliert, so erscheint bei erneuter CV-Aufnahme der anodische Peak wieder bei gleichem Potential mit gleicher Höhe. Dieses Verfahren legt eine vom verwendeten Elektrodenmaterial

unabhängige, starke Adsorption der Oxidationsprodukte an der Elektrodenoberfläche nahe [16]. Da von den meisten hier untersuchten Organosilizium-Verbindungen zumindest bei tiefen Temperaturen stabile Radikalkationen ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten [6], sind aus CV-Reversibilitätskriterien bei Adsorptionseffekten offenbar keine Voraussagen für die Bildung stabiler Radikalkationen möglich.

Einige der untersuchten Verbindungen – 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilylmethyl)benzen, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrakis(trimethylsilyl)-1,4-xylol und $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Hexakis(trimethylsilyl)-1,4-xylol – zeigen im Messbereich bis +2.2 V eine zweite, ebenfalls irreversible Oxidationsstufe: Das bei der ersten Elektronenentnahme gebildete Radikalkation reagiert in diesen Fällen offenbar zu strukturell unbekanntem Substanzen ab, die erneut irreversibel oxidiert werden.

Die irreversiblen adiabatischen CV-Oxidationspotentiale der organosilizium-substituierten π -Systeme (Fig. 1) bestätigen insgesamt die aus PE-spektroskopischen vertikalen ersten Ionisierungsenergien (Fig. 1) literaturbekanntem [6,17,18] Substituenten-Störungen; vor allem die starke Donor-Wirkung von Trimethylsilylmethyl-Gruppen $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und die wesentlich geringere Stabilisierung einer positiven Ladung durch Trimethylsilyl-Substituenten $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ z.B. im Falle des 2,4,6,8-Tetrasilabicyclo[3,3,0]oct-1(5)en (Fig. 1).

Zur Reihenfolge der CV-Oxidationspotentiale (Fig. 1) sei im einzelnen angemerkt:

(a) Der Unterschied zwischen R_3SiCH_2 - und R_3Si -substituierten π -Systemen wird bei den Ethen-Derivaten am deutlichsten: Während Tetrakis(trimethylsilylmethyl)ethylen bereits bei 0.87 V oxidiert wird [19], kann dem 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3,3,0]oct-1(5)en erst bei 1.62 V d.h. bei 0.75 V positiverem Potential ein Elektron entzogen werden (Fig. 1). Diese Differenz entspricht einem Unterschied in den Ionisierungsenergien von 0.75 eV [19,20].

(b) Das Acetylen-Derivat 1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)butin-2 wird überraschenderweise bereits bei 1.33 V oxidiert d.h. bei einem Potential, das dem von $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrakis(trimethylsilyl)-1,4-xylol oder dem von $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Hexakis(trimethylsilyl)-1,4-xylol vergleichbar ist (Fig. 1). Hier dominieren offensichtlich die raumerfüllenden Trimethylsilyl-Gruppen, die das π -System nach Kalottenmodellen nahezu vollständig umschliessen [6,21]. Die ESR-Spektren der Radikalkationen [18,22] belegen die erwartete [23] weitgehende Spindelokalisation: In den kugelförmigen Molekülkationen ist der π -Anteil so gering, dass das Oxidationsverhalten hierdurch nur geringfügig beeinflusst wird [6,18,22,23].

(c) Unter den trimethylsilylmethyl-substituierten Benzenen lässt sich das 1,3-Derivat (Fig. 1: E^{Ox} 1.6 V) am schwersten oxidieren. Die Einführung von zwei Methylgruppen erniedrigt das Oxidationspotential um 0.15 V auf 1.45 V (Fig. 1); die vertikale erste Ionisierungsenergie um 0.1 eV auf 7.95 eV [17]. Das Oxidationspotential von 1,4-Bis(trimethylsilylmethyl)-3,6-dimethyl-benzen (Fig. 1: E^{Ox} 1.38 V) liegt weitere 0.07 V niedriger. Diese und andere Befunde lassen sich mit HMO-Störungsbetrachtungen 1. Ordnung, $\delta\epsilon_j = \sum_{\mu} (c_{j\mu}^{\text{HMO}})^2 \delta\alpha_{\mu}$ rationalisieren [6,17]: Bei 1,4-Disubstitution wird das symmetrische der Benzen- e_{2g} -Orbitale wegen $\sum c_s^2 = 0.666$ stärker angehoben als das antisymmetrische bei 1,3-Disubstitution mit $\sum c_{as}^2 = 0.500$. Zusätzliche Methyl-Substitution sollte dagegen im 1,3-Derivat einen grösseren Effekt ($\sum c_{as}^2 = 0.500$) als im 1,4-disubstituierten ($\sum c_s^2 = 0.166$) bewirken [24].

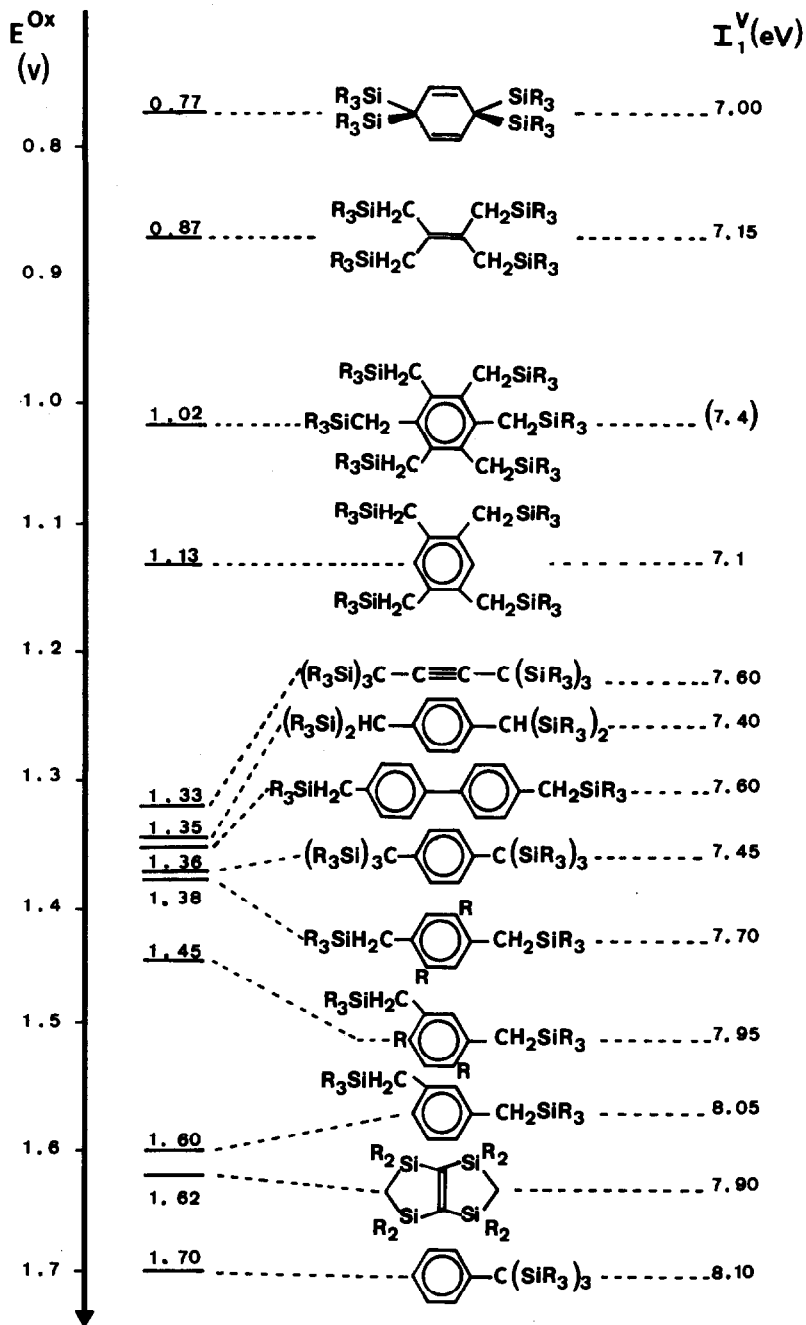


Fig. 1. CV-Oxidationspotentiale Organosilizium-substituierter π -Systeme ($R = CH_3$) in $H_2CCl_2/TBAP$ (0.1 M) an einer GCE gegen SCE mit v 100 mV/s.

(d) Tetrakis- und Hexatris(trimethylsilylmethyl)-benzen trennt eine Oxidationspotential-Differenz von 0.11 V, obwohl nach HMO-Störungsargumenten 1. Ordnung in beiden Fällen die Summe der Koeffizientenquadrate $\sum c_{\mu}^2 = 1.00$ beträgt. Die vertikalen Ionisierungsenergien, die sich insbesondere für das hexasubstituierte

Derivat aus dem PE-Spektrum wegen überlappender Banden nur ungenau ablesen lassen [17], zeigen eine abweichende Reihenfolge. Vergleichbare Divergenzen zwischen den adiabatischen Oxidationspotentialen und den vertikalen Ionisierungsenergien finden sich auch bei den ebenfalls sterisch überfüllten Verbindungen mit Tris(trimethylsilyl)-Substituenten $C(SiR_3)_3$. Diese Befunde lassen sich wie folgt erläutern: Zunächst ergeben erweiterte induktive [17] und hyperkonjugative [18] Störungsmodelle im Vergleich mit den PES-Ionisierungsenergien, dass bei mehrfach substituierten Benzenen die Störungen nicht additiv sind [17,18]. Hierzu tragen vermutlich konformative Verdrillungen und Verbiegungen in allen Verbindungen mit zahlreichen raumerfüllenden Trimethylsilyl-Gruppen bei, wie sie auch zur Interpretation abweichender kinetischer [15] und NMR-Messdaten [25] herangezogen werden. Des Weiteren lassen die literaturbekannten Strukturänderungen von Molekülen bei Redox-Reaktionen [6,21], die zur Stabilisierung erzeugter (Radikal-)Ionen beitragen und nur unter adiabatischen Messbedingungen beobachtbar sind, eine 1:1-Korrespondenz von Oxidationspotentialen in Lösung und vertikalen Ionisierungsenergien in diesen Fällen nicht zu erwarten.

(e) 3,6,6-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadien weist übereinstimmend die niedrigste vertikale Ionisierungsenergie [19] und das niedrigste Oxidationspotential aller untersuchten Organosilizium-substituierten π -Systeme auf (Fig. 1).

Insgesamt überstreichen die cyclovoltammetrisch bestimmten Oxidationspotentiale einen Bereich von ΔE^{Ox} 0.93 V; die PE-spektroskopischen π -Ionisierungsenergien erstrecken sich über ΔIE_1^γ 1.10 eV. Gegenüber den unsubstituierten Grundverbindungen treten teils drastische Erniedrigungen auf: So sinken bei vierfacher R_3SiCH_2 -Substitution die erste Ionisierungsenergie von Benzen um ΔIE_1^γ 2.15 eV [17] und die von Ethen um ΔIE_1^γ 3.52 eV [19]. Dieser starke Elektronendonator-Effekt insbesondere β -ständiger Trimethylsilyl-Gruppen ermöglicht es, zahlreiche siliziumorganische Verbindungen $AlCl_3/H_2CCl_2$ zur ESR-spektroskopisch charakterisierten Radikalkationen zu oxidieren [6].

Eingrenzung des Oxidationspotentials für das Einelektronentransfer-System $AlCl_3/H_2CCl_2$

Von den untersuchten 14 Organosilizium-Verbindungen liefern nur vier – 1,3-Bis(trimethylsilylmethyl)-4,6-dimethylbenzen, 1,3-Bis(trimethylsilyl)benzen, α,α,α -Tris(trimethylsilyl)toluen und das im Messbereich nicht oxidierbare 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzen (IE_1^γ 8.3 eV [26]) – bei Umsetzung mit $AlCl_3/H_2CCl_2$ keine ESR-spektroskopisch nachweisbare Radikalkationen. Ihre ersten vertikalen Ionisierungsenergien sind grösser als 7.95 eV (Fig. 1). Die Grenze für das Oxidationsvermögen des $AlCl_3/H_2CCl_2$ -Systems liegt daher – abhängig von zusätzlicher Radikalkation-Stabilisierung durch adiabatische Strukturänderungen (vgl. z.B. [9c]) – im Bereich um 8 eV.

Im folgenden werden trotz der verschiedenartigen Messmethoden (adiabatischer CV-Oxidation und vertikaler Photoionisation) und damit möglicherweise unterschiedlicher Struktur des jeweils erzeugten Radikalkations die adiabatischen Oxidationspotentiale mit den ersten vertikalen Ionisierungsenergien korreliert (Fig. 2).

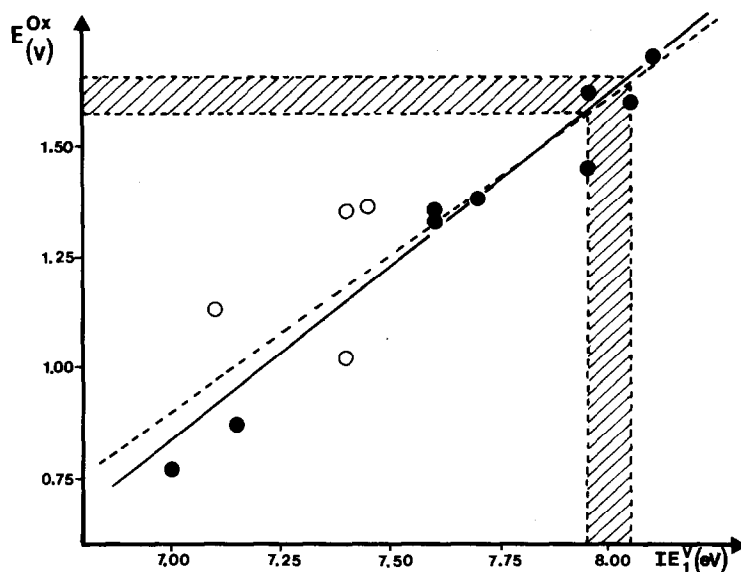


Fig. 2. Korrelationen der CV-Oxidationspotentiale mit den ersten PES-Ionisierungsenergien aller 13 untersuchten organosilizium-substituierten π -Systeme (---) sowie der 9 sterisch nicht überfüllten (●—). Schraffierte Fläche: Oxidations-Grenzbereich für $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ entsprechend IE_1 zwischen 7.95 und 8.05 eV (vgl. Text).

Nach der Regressionsgeraden für die Grundgesamtheit aller Verbindungen (Fig. 2:

$$E^{\text{Ox}} (\text{V}) = -4.08 + 0.71 IE_1^{\text{v}} (\text{eV}); SE = 0.123 \quad (3)$$

---) entspricht dem Bereich der PES-Ionisierungsenergien zwischen 7.95 und etwa 8.05 eV, in dem selektive Einelektronen-Oxidationen mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ ohne beträchtliche adiabatische Strukturänderungen möglich sind, CV-Oxidationspotentiale zwischen 1.56 und 1.63 V. Bleiben die sterisch überfüllten Moleküle wie Tetrakis- und Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzen oder die α, α' -Tetrakis- und -Hexakis(trimethylsilylmethyl)xylole unberücksichtigt, so resultiert die verbesserte Ausgleichsgerade (Fig. 2: ●—) und ein CV-Oxidationspotential-Grenzbereich

$$E^{\text{Ox}} (\text{V}) = -4.59 + 0.78 IE_1^{\text{v}} (\text{eV}); SE = 0.107 \quad (4)$$

für $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ zwischen 1.55 und 1.63 V (Fig. 2: schraffierte Fläche).

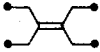


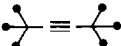
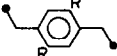
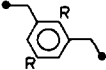
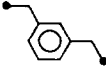

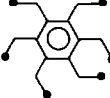

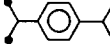
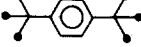
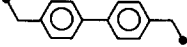
Die Regressionsgerade $E^{\text{Ox}}/IE_1^{\text{v}}$ für sterisch nicht überfüllte Organosilizium-Derivate (Gl. 4) verläuft der literaturbekannten und allgemeineren Korrelation (Gl. 2) angenähert parallel; die Steigungen differieren nur um 0.13 V/eV. Sie ist jedoch um etwa 0.4 V zu positiverem Potential verschoben, ein Befund, der u.a. auf die beobachteten Adsorptionen an der Glaskohlenstoff-Elektrode zurückführen sein könnte. Beide Gleichungen erlauben Abschätzungen der Oxidierbarkeit von Verbindungen durch möglichst selektive Elektronenakzeptor-Systeme in nichtwässriger Lösung [27]; die hier abgeleitete Beziehung (gl. 4) sollte insbesondere bei der noch wenig untersuchten Oxidation siliziumorganischer Verbindungen von Nutzen sein.

Experimenteller Teil

Ausgangssubstanzen

Die Organosilizium-Verbindungen entstammen gemeinsamen Untersuchungen mit Kaim [6]. Ihre analytischen Daten sind, nach Verbindungsklassen geordnet, nachstehend in Tab. 1 zusammengefasst (● = R_nSi-Gruppen).

TABELLE 1
ANALYTISCHE DATEN DER ORGANOSILIZIUM-VERBINDUNGEN

Verbindung	Gef. (ber.) (%)	
	C	H
	57.8 (58.0)	11.8 (11.9)
	61.9 (62.2)	11.2 (11.4)
	58.7 (58.7)	10.7 (10.9)
	54.0 (54.2)	11.4 (11.2)
	69.1 (69.0)	10.9 (10.9)
	69.1 (69.0)	10.9 (10.9)
	67.4 (67.1)	10.6 (10.5)
	62.5 (62.5)	10.8 (11.0)
	60.7 (60.5)	11.1 (11.2)
	62.0 (62.3)	10.4 (10.4)
	60.9 (60.8)	10.7 (10.7)
	57.9 (57.9)	10.8 (10.8)
	73.5 (73.5)	9.3 (9.3)

Das verwendete Lösungsmittel H_2CCl_2 wird nach Literaturvorschrift [27] gereinigt und im Schlenk-Kolben unter Ar und Lichtausschluss aufbewahrt. Das Leitsalz Tetra(n-butyl)ammonium-perchlorat (TBAP) wird mehrfach aus Ethanol/Wasser umkristallisiert und anschliessend mehrere Tage an einer Hochvakuum-Apparatur getrocknet.

Cyclovoltammetrische Messungen erfolgen mit einer Apparatur der Princeton Applied Research (PAR): Den Potentiostaten PAR 173 steuert ein PAR 175 Programmer, der I/U-Konverter ist vom Typ PAR 276 und zur Aufzeichnung dient ein XY-Schreiber PAR RE 0074. Die Arbeitselektrode besteht aus Glaskohlenstoff oder Gold, als Gegenelektrode dient eine Platindraht-Spirale, und als Referenz wird eine gesättigte Kalomel-Elektrode SCE (PAR) verwendet. Die Glaskohlenstoff-Arbeitselektroden werden aus glasartigen Kohlezylindern von 0.6 cm Durchmesser (Sigri-Elektrographit GmbH., Meitingen) hergestellt: Mit einem elektrisch leitfähigen Silberkleber (Fa. Epoxy GmbH, Fürth/Odenwald) wird ein Cu-Draht aufgeklebt und der Kohlezylinder in ein Glasröhrchen mit NS 14.5-Schliff eingeklebt. Die Kohleoberfläche wird zunächst mit Hilfe einer Schleifscheibe plan geschliffen, dann mit feinem Schmirgelpapier und schliesslich mit Diamantpaste 2.5μ und 1μ (Fa. Struers Scientific Instruments Kopenhagen) auf Hochglanz poliert. Die Arbeitselektrode wird vor jeder Messung gesäubert und bei beobachtbaren Adsorptionserscheinungen erneut poliert. Die SCE-Referenz- und Pt-Gegenelektroden sind während der Messung über eine Leitsalzbrücke, die den gleichen Elektrolyten wie die Messlösung enthält, mit der Leitsalzlösung verbunden. Vor Beginn jeder Messung wird die Leitsalzlösung mindestens 15 Min mit getrocknetem Ar zur Entfernung des Restsauerstoffes aus der Lösung durchspült und anschliessend der IR-Abfall kompensiert.

Die (irreversiblen) elektrochemischen Oxidationspotentiale sind in Fig. 1 aufgelistet; ergänzend seien hier die für folgende Verbindungen im Lösungsmittel-Messbereich bis 2.2 V beobachtbaren und ebenfalls irreversiblen zweiten Oxidationspotentiale angegeben: 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilylmethyl)benzen + 1.28 V; $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrakis(trimethylsilyl)-1,4-xylol + 1.9 V und $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Hexakis(trimethylsilyl)-1,4-xylol + 1.9 V.

Dank

Die Untersuchungen wurden von der Adolf Messer-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen unterstützt.

Literatur

- 1 H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblauch und H.-P. Wolf, Short-Lived Organosilicon Molecules and Molecular Ions, Lect. Abstr. VIIth Internat. Symp. Organosilicon Chem. Kyoto, in Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry (H. Sakurai (Hrsg.)), Ellis Horwood Ltd., Chichester 1985, S. 45-74.
- 2 Teil der Diss. U. Lechner-Knoblauch, Universität Frankfurt 1984.
- 3 H. Bock, W. Kaim und H.E. Rohwer, J. Organomet. Chem., 135 (1977) C14; vgl. auch H. Bock, G. Brähler, G. Fritz und E. Matern, Angew. Chem., 88 (1976) 765; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 699.
- 4 Vgl. z.B. H. Bock, B. Roth und G. Maier, Chem. Ber., 117 (1984) 172.
- 5 Vgl. z.B. H. Nöth, W. Winterstein, W. Kaim und H. Bock, Chem. Ber., 112 (1979) 2494.

- 6 Über die mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ erzeugten Radikalkationen von Organosilizium-Verbindungen berichten zusammenfassend H. Bock und W. Kaim, *Acc. Chem. Res.*, 1 (1982) 9, vgl. die zitierten Originalarbeiten.
- 7 Vgl. z.B. H. Bock, W. Kaim, H. Nöth und A. Semkow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4421; H. Bock, B. Roth und J. Daub, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 771; H. Bock, W. Kaim, M. Kira, L. Rene und H.G. Viehe, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 763 oder die in Lit. 5, 6 angeführten Beispiele.
- 8 Vgl. z.B. W. Kaim, H. Bock und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3276.
- 9 (a) H. Bock und G. Brähler, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3081; (b) H. Bock, G. Brähler, U. Henkel, R. Schlecker und D. Seebach, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 289; (c) H. Bock, U. Stein und A. Semkow, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3208; (d) H. Bock, G. Brähler, D. Dauplaise und J. Meinwald, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2622; (e) H. Bock, W. Schulz und U. Stein, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2632; (f) H. Bock, U. Stein und P. Rittmeyer, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 533; (g) J. Giordan und H. Bock, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2548; (h) H. Bock und B. Roth, *Phosphorus and Sulfur*, 14 (1983) 211; (i) H. Bock, P. Rittmeyer, A. Krebs, K. Schütz, J. Voss und B. Köppke, *Phosphorus and Sulfur*, 19 (1984) 131; (k) H. Bock, B. Roth, M.V. Lakshmiathan und M.P. Cava, *Phosphorus and Sulfur*, 21 (1984) 67; (l) H. Bock, B. Roth und R. Schumaker, *Phosphorus and Sulfur*, 21 (1984) 79.
- 10 H. Bock, B. Hierholzer, H. Kurreck und W. Lubitz, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 787 sowie Supplement (1983), 1108.
- 11 O. Graalman, M. Hesse, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase und G.M. Sheldrick, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 621.
- 12 D.W. Gratton und P.H. Plesch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1734.
- 13 Vgl. z.B. I.R. Beattie, R.J. Jones, J.A.K. Howard, L.E. Smart, C.J. Gilmore und J.W. Akitt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 528 oder H. Nöth, R. Rurländer und W. Wolfgardt, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 29 sowie Lit. zit.
- 14 L.L. Miller, G.D. Nordblum und E.A. Mayer, *J. Org. Chem.*, 37 (1976) 916.
- 15 Vgl. z.B. B.E. Cooper und W.J. Owens, *J. Organomet. Chem.*, 29 (1971) 33 oder A.R. Bassingdale, C. Eaborn, D.R. Walton und D.J. Young, *J. Organomet. Chem.*, 20 (1969) 49.
- 16 Vgl. z.B. A.J. Bard und L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley Interscience, New York 1980.
- 17 H. Bock und W. Kaim, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3552.
- 18 H. Bock, W. Kaim und H.E. Rohwer, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3573.
- 19 H. Bock und W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1980) 4429.
- 20 G. Fritz, E. Matern, H. Bock und G. Brähler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 439 (1978) 173.
- 21 H. Bock, G. Brähler, W. Kaim, M. Kira, B. Roth, A. Semkow, U. Stein und A. Tabatabai, in J. Bargon (Hrsg.), *Novel Radical Ions in Computational Methods in Chemistry*, Plenum Corp., 1980, s. 108.
- 22 W. Kaim und H. Bock, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) 281.
- 23 H. Bock, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 633.
- 24 Das Oxidationspotential des unmethylierten α,α -Bis(trimethylsilyl)-1,4-xylols ist von Cooper und Owens [15] ohne Angabe von Reversibilitätskriterien in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TMAP}$ (0.1 M) an einer Pt-Elektrode gegen SCE mit v 20 mV/s zu 1.16 V bestimmt worden. Unter unseren Messbedingungen sollte es – wie Einsetzen von IE_1 7.75 eV (Fig. 1) in die Regression (Gl. 7) ergibt – im Bereich von 1.4 V liegen.
- 25 Vgl. z.B. K.L. Servis, W.P. Weber und A.K. Willard, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 3960.
- 26 H. Bock und W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 459 (1979) 103.
- 27 H. Bock und D. Jaculi, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 305.