

# SUBSTITUENTENEFFEKTE UND STÖRUNG VON $\pi$ -SYSTEMEN—IXX<sup>1</sup>

## DER EINFLUSS VON R<sub>3</sub>Si- UND R<sub>3</sub>C-GRUPPEN AUF DIE ELEKTRONENSTRUKTUR DONATOR-SUBSTITUIERTER BENZOLE

H. ALT und H. BOCK

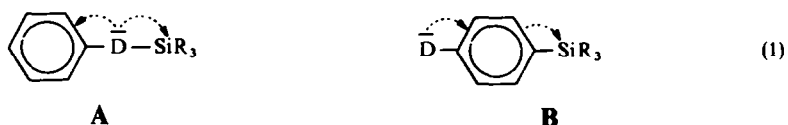
Institut für Anorganische Chemie, Universität Frankfurt/Main

(Received in Germany 25 March 1971; Received in the UK for publication 8 April 1971)

**Zusammenfassung**—Die Charge-Transfer-Bandenmaxima der Tetracyanoäthylen-Komplexe von Donator-substituierten Trimethylsilyl- und tert. Butyl-benzolen X—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—D (X = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; D = OH, OCH<sub>3</sub>, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) werden anhand qualitativer MO-Schemata diskutiert. Die größeren Anregungsenergien der Silyl-Derivate lassen sich auf eine Elektronendelokalisation in unbesetzte Silicium-Atomorbitale von  $\pi$ -Symmetrie zurückführen. Die intramolekularen Charge-Transfer-Übergänge in den UV-Spektren der para-substituierten Derivate R<sub>3</sub>Si—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—D sind langwellig verschoben und zeigen ebenfalls, dass die Ladungsverschiebung zum Silicium mit der Donatorstärke von D (OH < OCH<sub>3</sub> < NH<sub>2</sub> < SH < O<sup>⊖</sup> < N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) zunimmt.

**Abstract**—The charge transfer maxima of the tetracyanoethylene complexes of donor substituted trimethylsilyl and t-butyl benzenes X—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—D (X = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; D = OH, OCH<sub>3</sub>, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) are discussed on the basis of qualitative MO schemes. The increased excitation energies of the silyl derivatives can be attributed to an electron delocalization into unoccupied silicon atomic orbitals of  $\pi$  symmetry. The intramolecular charge transfer transitions in the UV spectra of the para substituted derivatives R<sub>3</sub>Si—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—D are shifted to longer wavelengths and thus also demonstrate that the electron transfer to silicon increases with the strength of the donor D (OH < OCH<sub>3</sub> < NH<sub>2</sub> < SH < O<sup>⊖</sup> < N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

TRIMETHYLSILYL-Substituenten sind im Gegensatz zu tert. Butyl-Gruppen  $\pi$ -Elektronenakzeptoren. In Verbindungen **A** konkurrieren daher das Benzol- $\pi$ -System und unbesetzte Silicium-Atomorbitale um das freie Elektronenpaar  $n_D$ .<sup>2</sup> Demgegenüber ist bei Donator-substituierten Trimethylsilyl-benzolen **B** eine




verstärkte Delokalisation des freien Elektronenpaares  $n_D$  in das Silylbenzol- $\pi$ -System zu erwarten. Dieser Ladungstransfer sollte insbesondere in bestimmten elektronisch angeregten Zuständen von Bedeutung sein, lässt sich jedoch—wie Dipolmomente,<sup>3</sup>  $p_K$ -Werte<sup>4</sup> oder <sup>1</sup>H-NMR-Daten<sup>5</sup> (Tabelle 1) belegen—auch im Grundzustand der Verbindungen **B** nachweisen.

Der durch diese Messergebnisse nahegelegte Si ← C<sub>π</sub>-Elektronenabzug sollte die obersten besetzten Molekülorbitale der  $\pi$ -Systeme **B** absenken. Als Messmethode für die hiermit verbundenen Energiedifferenzen bietet sich ein Vergleich der Charge-Transfer-Anregungsenergien ihrer TCNE-Komplexe an. Auch die UV-Spektren

sollten Informationen liefern: Bei den zwischen  $40.000\text{ cm}^{-1}$  bis  $45.000\text{ cm}^{-1}$  gelegenen "Hauptbanden" wird bei der Anregung—insbesondere bei geringer Ionisierungsenergie des Donators D—die Elektronendichte im Benzolring erhöht.<sup>6</sup> Aus den unterschiedlichen Anregungsenergien lassen sich daher die Akzeptorstärken der para- $R_3\text{Si}$ -Substituenten relativ zu  $R_3\text{C}$ -Gruppen ermitteln.

TABELLE I. CHARAKTERISTISCHE GRUNDZUSTANDSEIGENSCHAFTEN PARA-DONATOR-SUBSTITUIERTER BENZOL-DERIVATE ( $R = \text{CH}_3$ )

Verbindung	D	X	$\mu$ (Debye)	$P_{\text{K}}$
	NH <sub>2</sub>	H	1.52	4.62
		SiR <sub>3</sub>	1.66	4.36
	NR <sub>2</sub>	H	1.58	4.35
		SiR <sub>3</sub>	1.84	3.98
	OH	H	—	10.85
		SiR <sub>3</sub>	—	10.64

*CT-Anregungsenergien der TCNE-Komplexe.* Die Diskussion der  $R_3\text{Si}$ - und  $R_3\text{C}$ -Substituenteneffekte auf die CT-Anregungsenergien soll anhand qualitativer MO-Schemata erfolgen, welche das allgemeine Messprinzip und die relativen Energieänderungen der obersten besetzten Molekülorbitale in den Donator-substituierten Benzol-Derivaten veranschaulichen (Abb. 1).

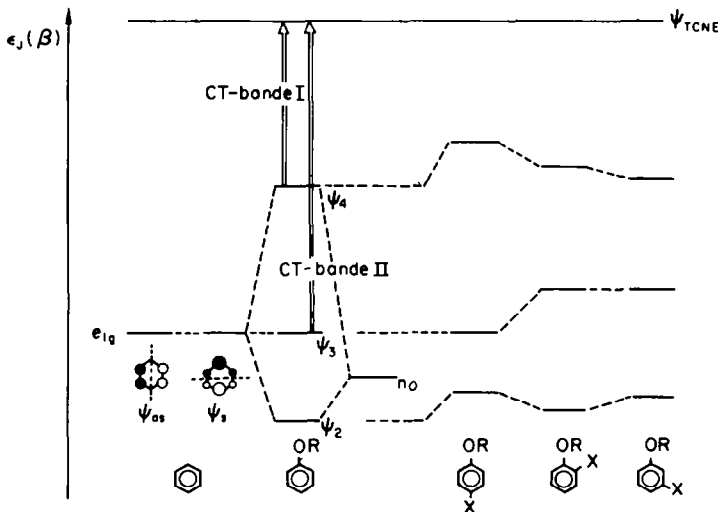



ABB 1. Qualitatives MO-Schema der obersten besetzten Benzol-Molekülorbitale ( $e_{1g}$ ) für eine mesomere Störung durch den Substituenten OR sowie zusätzliche positiv induktive Störungen durch *o*-, *m*- oder *p*-Substituenten X

Das Energieniveau des freien Elektronenpaares  $n_0$  von Substituenten OR ist—wie ein Vergleich der Ionisierungsenergien von  $\text{CH}_3\text{OH}$ <sup>7</sup> ( $\text{IE} = 10.85\text{ eV}$ ) und Benzol ( $\text{IE} = 9.20\text{ eV}$ )<sup>8</sup> zeigt—unterhalb der entarteten besetzten Benzolorbitale  $\psi_3$  und  $\psi_{4s}$  anzunehmen. Eine mesomere Wechselwirkung von  $n_0$  ist wegen der unterschied-

lichen Symmetrien der  $e_{1g}$ -Molekülorbitale nur mit dem symmetrischen Orbital  $\psi_5$  möglich und liefert ein energiereicheres Orbital  $\psi_4$  sowie ein energieärmeres Orbital  $\psi_2$ . Die entarteten CT-Zustände des Benzol/TCNE-Komplexes spalten daher auf: Anisol/TCNE- und Phenol/TCNE-Komplexe sind im Gegensatz zum gelben TCNE-Komplex von Benzol rot gefärbt und zeigen längerwellige CT-Banden  $\tilde{\nu}_m^{CT I}$ ; die kürzerwelligeren CT-Bandenmaxima  $\tilde{\nu}_m^{CT II}$  stimmen dagegen wegen der Konstanz von  $\psi_{as} = \psi_3$  mit dem des Benzol/TCNE-Komplexes nahezu überein:

Verbindung	D	$\tilde{\nu}_m^{CT I}(\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}_m^{CT II}(\text{cm}^{-1})$
	H	26.050	26.050
	OH	20.500	25.600
	OCH <sub>3</sub>	19.700	26.050

Eine HMO-Rechnung für das Phenol- $\pi$ -System liefert mit den Parametern  $h_O = 1.60$  und  $k_{C-O} = 0.8$  folgende Koeffizienten  $C_{3\mu}$  und  $C_{4\mu}$  an den Zentren  $\mu$  der Molekülorbitale  $\psi_3$  und  $\psi_4$ :



Mit den HMO-Koeffizienten (3) können nach

$$\delta \epsilon_j = \sum_p c_{j_p}^2 \delta \alpha_p \quad (4)$$

die energetischen Änderungen  $\delta \epsilon_j$  der Molekülorbitale  $\psi_j$  bei Störung  $\delta \alpha_p$  an den Zentren  $p$  vorausgesagt werden<sup>9</sup> (Abb. 1). Für die CT-Anregungsenergien  $\tilde{\nu}_m^{CT I}$  und  $\tilde{\nu}_m^{CT II}$  sind danach folgende Effekte durch zusätzliche  $R_3\text{Si}$ - und  $R_3\text{C}$ -Substituenten zu erwarten:

1. Bei *para*-substituierten Phenolen und Anisolen sollten die CT-Anregungsenergien I durch den +I-Effekt von Alkylgruppen erniedrigt, durch die  $\pi$ -Akzeptorwirkung unbesetzter Silicium-Atomorbitale erhöht werden. Demgegenüber sind für die CT-Banden II wegen der Knotenebene im Substitutionszentrum ( $c_{34} = 0$ ) übereinstimmende Maxima zu erwarten.

2. Bei *ortho*- und *meta*-Substitution werden sowohl  $\psi_4$  als auch  $\psi_3$  und damit beide CT-Banden I und II beeinflusst. Wegen  $c_{42}^2 > c_{43}^2$  ist für die CT-Banden I die Störungsreihenfolge *ortho* > *meta* zu erwarten; die CT-Bande II sollte demgegenüber durch +I-Substituenten X in *ortho*- und *meta*-Stellung gleich stark langwellig verschoben werden ( $c_{32} = c_{33}$ ). Die  $\pi$ -Akzeptorwirkung des  $R_3\text{Si}$ -Substituenten erhöht jeweils beide CT-Anregungsenergien I und II.

3. Bei Substitution am Sauerstoff wird nur das Molekülorbital  $\psi_4$  verändert. Für

$R_3SiO$ -Gruppen ist wegen des grösseren Resonanzintegrals  $\beta_{O-Si} \gg \beta_{C-Si}$  eine besonders starke Erhöhung der CT-Anregungsenergie I zu erwarten.

Die substituentenbedingten CT-Bandenverschiebungen der TCNE-Komplexe isomerer Trimethylsilyl- und Alkyl-anisole und -phenole sind in Abb. 2 veranschaulicht. die beobachteten CT-Bandenmaxima in Tabelle 2 zusammengestellt. Ein

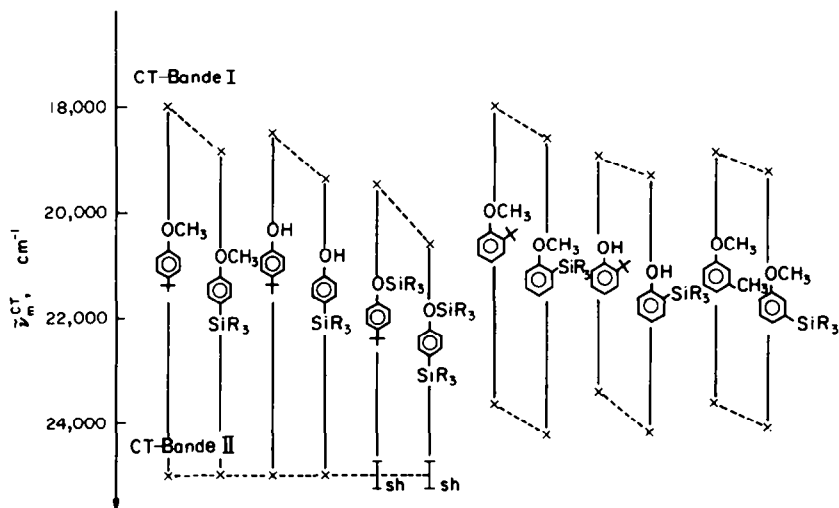


ABB 2. Substituentenbedingte CT-Bandenverschiebungen der TCNE-Komplexe isomerer Trimethylsilyl- und Alkyl-anisole und -phenole

TABELLE 2. CT-BANDENMAXIMA  $\bar{\nu}_m^{CT}$  ( $cm^{-1}$ ) DER TCNE-KOMPLEXE ISOMERER TRIMETHYLSILYL- UND ALKYL-ANISOLE UND -PHENOLE IN METHYLENCHLORID ( $R = CH_3$ )

Verbindung	D	X	$\bar{\nu}_m^{CT I}$ ( $cm^{-1}$ )	$\bar{\nu}_m^{CT II}$ ( $cm^{-1}$ )
	OCH <sub>3</sub>	CR <sub>3</sub>	18.000	25.000
		SiR <sub>3</sub>	18.850	25.000
	OH	CR <sub>3</sub>	18.500	25.000
		SiR <sub>3</sub>	19.400	25.000
	OSiR <sub>3</sub>	CR <sub>3</sub>	19.500	(25.000)sh
		SiR <sub>3</sub>	20.600	(25.000)sh
	OCH <sub>3</sub>	CR <sub>3</sub>	18.000	23.650
		SiR <sub>3</sub>	18.600	24.250
	OH	CR <sub>3</sub>	18.950	23.400
		SiR <sub>3</sub>	19.300	24.200
	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	19.250	23.650
		SiR <sub>3</sub>	18.850	24.100


Vergleich der HMO-Voraussagen (1–3) mit den beobachteten CT-Bandenverschiebungen (Abb. 2 und Tabelle 2) zeigt, dass das HMO-Modell zur Diskussion der Substituenteneffekte auf die CT-Anregungsenergien vorzüglich geeignet ist:

1. *para*-Ständige  $R_3C$ -Gruppen verschieben aufgrund ihres  $+I_C$ -Effektes die CT-Banden I von Anisol und Phenol langwellig. Die CT-Absorptionen I der *p*- $R_3Si$ -Derivate liegen dagegen kürzerwellig; ein Befund, der auf eine dem  $+I_{Si}$ -Effekt entgegengerichtete  $Si \leftarrow C_\pi$ -Delokalisation hinweist. Die Lage der CT-Banden II ist erwartungsgemäss von den Substituenten X am Benzolring ( $c_{34} = 0$ ) sowie am Sauerstoff ( $c_{37} = 0$ ) unabhängig.

2. Bei *ortho*- und *meta*-substituierten Anisolen und Phenolen sind infolge der  $\pi$ -Akzeptorwirkung des Siliciums die CT-Absorptionen I und II relativ zu denen der Alkylderivate ebenfalls kurzwellig verschoben. Die Voraussagen anhand der HMO-Koeffizienten (2)—Konstanz der CT-Bande II in gleichartig substituierten *ortho*-Hydroxy- und *ortho*-Alkoxy-Derivaten ( $c_{37} = 0$ ) sowie übereinstimmende CT-Bandenmaxima II entsprechender *ortho*- und *meta*-substituierter Verbindungen ( $c_{32} = c_{33}$ )—sind befriedigend erfüllt. Des weiteren wird die für *ortho*- und *meta*-Anisole erwartete Störungsreihenfolge *ortho* > *meta* der CT-Bande I ( $c_{42}^2 > c_{43}^2$ ) experimentell bestätigt.

3.  $R_3Si$ -Substitution am Phenolsauerstoff führt in den *para*- $R_3Si$ - und *para*- $R_3C$ -Derivaten zu einer beträchtlichen kurzwelligen Verschiebung der CT-Bande I. Die Bandenmaxima liegen kürzerwellig als diejenigen entsprechender Phenole und belegen eine erhebliche konjugative Wechselwirkung  $Si \leftarrow n_O$ . Diese übertrifft im Gegensatz zur schwächeren  $Si \leftarrow C_\pi$ -Wechselwirkung den  $+I_{Si}$ -Effekt. Das 1- $R_3SiO$ -4- $R_3Si$ -Derivat besitzt erwartungsgemäss die grösste CT-Anregungsenergie I, da sich hier  $Si \leftarrow C_\pi$ - und  $Si \leftarrow n_O$ -Wechselwirkung gleichsinnig überlagern.

Die TCNE-Komplexe der Benzolderivate mit SH- und  $NH_2$ -Gruppen als Donatoren sind—wie auch der von *p*-*t*-Butyl-dimethylanilin—selbst bei tiefen Temperaturen instabil. Obwohl auch Dimethylanilin mit TCNE rasch zu einem rot gefärbten Styrol-Derivat<sup>10</sup> abreagiert, kann das CT-Spektrum bei  $-20^\circ$  aufgenommen werden. Dagegen ist der *p*- $R_3Si$ -dimethylanilin/TCNE-Komplex bei  $+20^\circ$  einige Stunden beständig. Die CT-Messdaten zeigen, dass relativ zur CT-Anregungsenergie II die

Verbindung.	D	X	$\bar{\nu}_m^{CT I} (\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}_m^{CT II} (\text{cm}^{-1})$
	$N(CH_3)_2$	H $Si(CH_3)_3$	14.700 14.250	23.800 23.800

erste Ionisierungsenergie ausserordentlich niedrig ist. Dies lässt sich auf die höhere Orbitalenergie des freien Elektronenpaares am Stickstoff  $n_N$  ( $IE_{(CH_3)_3N} = 7.86 \text{ eV}^7$ ) relativ zu  $n_O$  ( $IE_{(CH_3)_3O} = 10.00 \text{ eV}^7$ ) und die hierdurch bedingte grössere Aufspaltung  $n_N/\psi_s$  (vgl. Abb. 1) zurückführen. Die kleine Differenz der CT-Anregungsenergien  $\Delta\bar{\nu}_m^{CT I} = 450 \text{ cm}^{-1}$  bestätigt den nur geringen Elektronendonator-Effekt des Tri-

methylsilyl-Substituenten und damit wie bei den Phenol-Derivaten die Si  $\leftarrow$  C $_{\pi}$ -Rückbindung.

**Elektronenspektren.** Einer Interpretation der Elektronenspektren von Benzolderivaten C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-D, in denen D ein Substituent mit freiem Elektronenpaar n<sub>D</sub> ist, wird vorteilhaft ein "localized orbital"-Modell der  $\pi$ -Zustände zugrundegelegt.<sup>11</sup> Hierbei werden Charge-Transfer-Konfigurationen berücksichtigt, die den Elektronenübergängen aus dem freien Elektronenpaar n<sub>D</sub> in die untersten unbesetzten Benzolmolekülorbitale entsprechen. Das für Anilin durch Konfigurations-Wechselwirkung der Benzolzustände mit den CT-Konfigurationen CT<sup>s</sup> und CT<sup>as</sup> resultierende Zustandsschema<sup>11</sup> ist in Abb. 3 dargestellt. Wegen der hohen Energie des Stickstoff-Elektronenpaares n<sub>N</sub> liegt die Konfiguration CT<sup>s</sup> bei Anilin unterhalb des Benzolzustandes <sup>1</sup>B<sub>1u</sub> und trägt zum angeregten Zustand <sup>1</sup> $\Phi_2$  wesentlich bei. Der Elektronenübergang <sup>1</sup> $\Phi_0 \rightarrow$  <sup>1</sup> $\Phi_2$ , dem die "Hauptbande" des Anilinspektrums bei 42,750 cm<sup>-1</sup> entspricht, besitzt daher den Charakter eines intramolekularen CT-Überganges vom Stickstoffatom zum Benzolring.

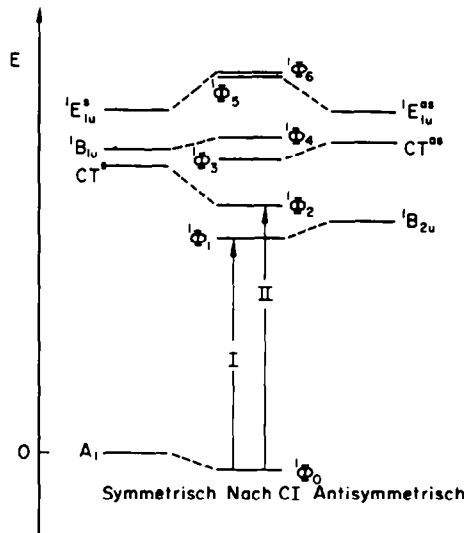



Abb. 3.  $\pi$ -Elektronenzustände von Anilin<sup>11</sup> nach der "localized orbital"-Näherung mit den längstwelligsten UV-Übergängen I und II

Allgemein sollten *para*-ständige-R<sub>3</sub>Si-Gruppen an Donator-substituierten Benzolen aufgrund ihrer Si  $\leftarrow$  C $_{\pi}$ -Akzeptorwirkung die Anregungsenergien der intramolekularen Charge-Transfer-Übergänge <sup>1</sup> $\Phi_0 \rightarrow$  <sup>1</sup> $\Phi_2$  erniedrigen. Die UV-Daten der *para*-Silyl- und *para*-Alkyl-Derivate von Anilin, Thiophenol, Anisol und Phenol sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

**UV-Banden I:** Zum angeregten Zustand <sup>1</sup> $\Phi_1$  des Elektronenüberganges I trägt neben den Benzolzuständen <sup>1</sup>B<sub>2u</sub> und <sup>1</sup>E<sub>1u</sub><sup>as</sup> die antisymmetrische CT-Konfiguration CT<sup>as</sup> bei (Abb. 3). Das Akzeptororbital dieser CT-Konfiguration weist—wie die HMO-Ladungsverteilung (6) zeigt—eine Knotenebene am Substitutionszentrum in *para*-Position zum Donator D auf.

TABELLE 3. BANDENMAXIMA  $\tilde{\nu}_m(\text{cm}^{-1})$  UND MOLARE EXTINKTIONEN  $\epsilon_m(\text{l}/\text{Mol}\cdot\text{cm})$  VON DONATOR-SUBSTITUIERTEN SILYL- UND ALKYL-BENZOLEN

Verbindung	D	X	Bande I $\tilde{\nu}_m/\epsilon_m$	Bande II $\tilde{\nu}_m/\epsilon_m$
	$\text{N}(\text{CH}_3)_2^a$	H	33.600/2350	39.950/1550
		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	33.250/2200	39.850/16.000
		$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	(33.350/2500)sh 34.150/2550	37.850/24.600
	$\text{NH}_2^a$	H	(33.900/1250)sh	
			34.350/1650	42.750/8900
			34.800/1800	
		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	35.150/1750	
			34.500/1760	42.350/10.700
			34.600/1500	40.850/15.000
	$\text{SH}^b$	H	34.700/400	42.350/8000
			35.700/500	
		$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	36.900/630	
			(34.400/4500)sh (35.700/8100)sh	40.650/11.000
	$\text{O}^{\ominus c}$	H	34.850/2580	42.600/11.000
		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	34.250/2580	42.200/11.400
		$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	34.800/2400	40.300/17.000
	$\text{OCH}_3^a$	H	36.000/2170	
			36.900/2140	45.450/8150
			37.750/1450	
		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	35.400/1975	
			36.250/2050	44.950/10.800
		$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	(37.050/1550)sh	
			35.600/1580	43.500/15.300
	$\text{OH}^a$	H	36.500/1500	
(37.300/1130)sh				
36.050/2160				
36.950/2170			47.600/5900	
37.800/1430				
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		35.400/2000	45.450/7300	
		36.250/2000	(46.700/6850)sh	
		37.050/1400		
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$		35.700/1580	44.250/12.500	
		36.550/1500		
		37.250/1020		

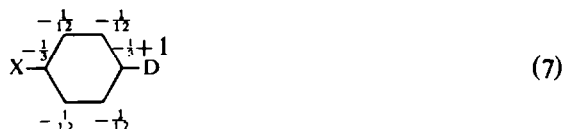
<sup>a</sup> In n-Hexan<sup>b</sup> In Cyclohexan<sup>c</sup> In 0.1 n Natronlauge

Die Energie der  $\text{CT}^{\text{as}}$ -Konfiguration sollte daher von Substituten  $\text{X} = \text{SiR}_3$  oder  $\text{X} = \text{CR}_3$  unabhängig sein. Da zudem die Energien der  ${}^1\text{B}_{2\text{u}}$ - und  ${}^1\text{E}_{1\text{u}}^{\text{as}}$ -Zustände von Silyl- und Alkyl-benzolen nahezu übereinstimmen, werden erwartungsgemäss

auch bei Donator-substituierten Silyl- und Alkyl-benzolen keine wesentlichen Unterschiede in den Anregungsenergien<sup>12</sup> der UV-Banden I beobachtet (Tabelle 3).



*UV-Banden II.* Die Energie der CT-Konfiguration  $\text{CT}^s$ , die wesentlich zum angeregten Zustand des Elektronenüberganges II ( ${}^1\Phi_0 \rightarrow {}^1\Phi_2$ ) beiträgt, sollte im Gegensatz zur Energie der Konfiguration  $\text{CT}^{*s}$  durch paraständige-Substituenten stark beeinflusst werden, da die zugehörige HMO-Ladungsverteilung (7) eine hohe Elektronendichte in *para*-Position zum Donator D erkennen lässt.


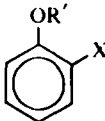
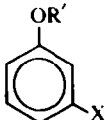




Akzeptororbital der CT-Konfiguration  $\text{CT}^s$  ist das bezüglich der Substituentenachse symmetrische  $e_{2u}$ -Benzolorbital  $\psi_s$ . Das unterschiedliche energetische Verhalten dieses Orbitals bei Silyl- und Alkyl-Substitution konnte mit Hilfe ESR-spektroskopischer<sup>13</sup> und polarographischer Untersuchungen<sup>14</sup> geklärt werden:  $\text{R}_3\text{Si}$ -Gruppen senken wegen der in den antibindenden  $\pi$ -Niveaus überwiegenden  $\pi$ -Akzeptorfunktion des Siliziums das  $e_{2u}$ -Benzolorbital  $\psi_s$  ab. Hierdurch wird die Energie der  $\text{CT}^s$ -Konfiguration und damit des Zustandes  ${}^1\Phi_2$  erniedrigt. Die beobachtete langwellige Verschiebung der UV-Banden II von Donator-substituierten Benzolen (Tabelle 3) durch *para*- $\text{R}_3\text{Si}$ -Gruppen, die relativ zu den entsprechenden *t*-Butyl-Verbindungen bis zu  $2000 \text{ cm}^{-1}$  beträgt, bestätigt somit den bereits aus den CT-Untersuchungen abgeleiteten konjugativen  $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ -Elektronenabzug.

Die Differenzen zwischen den UV-Anregungsenergien II entsprechender  $\text{R}_3\text{Si}$ - und  $\text{R}_3\text{C}$ -Verbindungen sollten mit zunehmendem CT-Charakter des Übergangs  ${}^1\Phi_0 \rightarrow {}^1\Phi_2$  und daher vor allem mit abnehmender Energie der  $\text{CT}^s$ -Konfigurationen grösser werden. Die  $\text{CT}^s$ -Energien werden wesentlich durch die Ionisierungsenergien der verschiedenen Donatoren D bestimmt, deren Reihenfolge sich aus den Ionisierungsenergien der Hydride HD abschätzen lässt.<sup>6</sup> In der Tat wird bei den Dimethylanilinen mit der geringsten Ionisierungsenergie der hier untersuchten Donatorgruppen D ( $\text{IE}_{(\text{CH}_3)_2\text{NH}} = 8.24 \text{ eV}^7$ ) der grösste Unterschied in den UV-Banden II ( $\Delta\tilde{\nu}_m^{\text{II}} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet, während bei den Phenolen ( $\text{IE}_{\text{H}_2\text{O}} = 12.59 \text{ eV}^7$ ) der Substituenten-Effekt des Siliziums erwartungsgemäss am geringsten ist ( $\Delta\tilde{\nu}_m^{\text{II}} = 1200 \text{ cm}^{-1}$ ). Im Phenolat ist dagegen die Energie von  $\text{CT}^s$  durch die negative Ladung am Sauerstoffatom erniedrigt; die Bandenverschiebung nimmt daher auf  $1900 \text{ cm}^{-1}$  zu. Die gegenüber Phenolen erhöhte Differenz  $\Delta\tilde{\nu}_m^{\text{II}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$  bei Thiophenolen ist analog zu erklären. Insgesamt ist jedoch keine direkte Korrelation der  $\Delta\tilde{\nu}_m^{\text{II}}$ -Werte mit den Ionisierungsenergien der Donatoren D zu erwarten, da der CT-Charakter der UV-Übergänge II auch von der Grösse des Resonanzintegrals



TABELLE 4. ANALYTISCHE DATEN DER DONATOR-SUBSTITUIERTEN SILYL- UND ALKYL-BENZOLE ( $R = CH_3$ )

Verbindung	X	R'	Kp.°C/Torr (Fp.)	ber. gef.	% C	% H
			93/12	80-44 80-65	9-82 9-68	
			96/10	66-61 66-75	8-94 8-78	
			(98)	79-96 79-70	9-39 9-32	
			(76)	65-00 64-52	8-49 8-45	
			124/17	70-21 71-12	9-97 10-05	
			135/25	60-44 60-25	9-30 9-15	
			101/15	66-61 66-90	8-94 8-97	
			113/22	65-00 64-94	8-49 8-42	
			215	66-61 66-74	8-94 8-95	
			125/18	81-29 81-51	10-80 10-86	
			(27)	68-33 68-27	9-91 9-95	
			135/17	80-48 81-12	10-13 10-14	
			115/11	65-39 65-50	9-15 9-33	
			125/30	59-28 58-14	7-74 7-71	

$\beta_{C-D}$  abhängt.<sup>11</sup> Zudem liegen nach Berechnungen<sup>11</sup> die Konfigurationen CT<sup>a</sup> bei Anisol und Phenol abweichend von Abb. 3 höher als der Benzolzustand <sup>1</sup>B<sub>1u</sub>.

Die UV-Banden II der *para*-R<sub>3</sub>C-Derivate stimmen nach Tabelle 3 insbesondere bei geringer Ionisierungsenergie des Donators D mit den Daten der unsubstituierten

Verbindungen nahezu überein, obwohl eine  $R_3C$ -Gruppe die  ${}^1L_a$ -Bande von Benzol um  $1600\text{ cm}^{-1}$  langwellig verschiebt. Dieser Befund kann wie folgt gedeutet werden: Während die  ${}^1B_{1u}$ -,  ${}^1B_{2u}$ - und  ${}^1E_{1u}$ -Benzolzustände durch  $R_3C$ -Substituenten abgesenkt werden, nimmt die Energie der  $CT^s$ -Konfiguration zu, da das Akzeptororbital  $\psi_s$  infolge der Elektronendonator-Eigenschaft der Alkylgruppe angehoben wird. Wegen dieser gegensätzlichen Beeinflussung von  ${}^1B_{1u}$  und  $CT^s$  wird insgesamt die Anregungsenergie des Übergangs  ${}^1\Phi_0 \rightarrow {}^1\Phi_2$  in Donator-substituierten Benzolen durch *para*-Alkylgruppen kaum verändert. Eine grössere Differenz ist lediglich bei Phenol-Derivaten zu beobachten und beruht hier vermutlich auf einem hohen  ${}^1B_{1u}$ -Anteil im angeregten Zustand  ${}^1\Phi_2$ .

Bei allen untersuchten Benzolderivaten wird die UV-Bande II durch *para*- $R_3Si$ -Substituenten erheblich intensiviert (Tabelle 3). Da die  $\pi$ -Akzeptorfunktion unbesetzter Silicium-Atomorbitale den  $CT$ -Anteil des Elektronenüberganges II erhöhen und damit das Übergangsmoment der UV-Absorption II vergrössern sollte, spricht auch dieser Befund für einen  $Si \leftarrow C_x$ -Bindungsanteil in *para*-Donator-substituierten Trimethylsilyl-benzolen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Darstellung der Donator-substituierten  $R_3Si$ - und  $R_3C$ -Benzole erfolgte zumeist nach Literaturvorschriften. Die analytischen Daten sind mit den Literaturzitaten der verwendeten Synthesewege in Tabelle 4 angegeben.

Folgende Ergänzungen seien angeführt: Die Darstellung von 1-Trimethylsiloxy-4-tert-butyl-benzol **5** erfolgte durch Umsetzung von *para*-tert-Butyl-phenol mit Trimethylchlorsilan/Pyridin in Toluol.<sup>25</sup> Die von Neville<sup>18</sup> angegebene Methode der  $HCl$ -Spaltung der  $O-Si$ -Bindung von 1-Trimethylsiloxy-4-trimethylsilyl-benzol **6** zu *para*- $R_3Si$ -phenol **4** lieferte bei unbefriedigenden Ausbeuten ein unreines Produkt. Eine Spaltung mit 4m Natriummethylat in Methanol<sup>25</sup> ist vorzuziehen. *ortho*-Trimethylsilyl-anisol **8** wurde durch Wurtz-Reaktion von *ortho*-Bromanisol mit Natrium/Trimethylchlorsilan in siedendem Toluol<sup>26</sup> synthetisiert. *Para*-Butyl-Dimethylanilin<sup>13</sup> wurde analog zu *para*-Butyl-anilin<sup>22</sup> durch Umsetzung von Dimethylanilin mit Isobutanol und wasserfreiem Zinkchlorid im Bombenrohr ( $220^\circ$ , Reaktionsdauer 22 Stunden) in 30% Ausbeute erhalten.

Die Elektronenspektren wurden in Fisher *n*-Hexan und Cyclohexan sowie in 0.1 Natronlauge (Merck) mit einem Cary N 14 Spektrometer aufgenommen. Einzelheiten der  $CT$ -Messungen sind in<sup>27</sup> beschrieben.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> XXVIII. Mittel. H. Bock und W. Fuss. *Z. Naturforschg.* **26b**, 525 (1971)
- <sup>2</sup> Vgl. z.B. H. Bock und H. Alt. *Chem. Comm.* 1299 (1967); *J. organomet. Chem.* **13**, 103 (1968) oder *Chem. Ber.* **102**, 1534 (1969)
- <sup>3</sup> H. Soffer und T. De Vries. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5817 (1951)
- <sup>4</sup> R. A. Benkeser und H. R. Krysiak. *Ibid.* **75**, 2421 (1953)
- <sup>5</sup> H. Sakurai und M. Ohtsuru. *J. Organomet. Chem.* **13**, 81 (1968)
- <sup>6</sup> J. N. Murell. *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*. Wiley, New York (1963)
- <sup>7</sup> K. Watanabe. *J. Chem. Phys.* **26**, 542 (1957)
- <sup>8</sup> H. Bock, H. Seidl und M. Fochler. *Chem. Ber.* **101**, 2815 (1968)
- <sup>9</sup> Vgl. z.B. E. Heilbronner und H. Bock. *Das HMO-Modell und seine Anwendung*. Bd. I: Grundlagen und Handhabung. Verlag Chemie/Weinheim (1968)
- <sup>10</sup> B. C. McKusick, R. E. Heckett, T. L. Cairns, D. D. Coffman und H. F. Mower, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2806 (1958)
- <sup>11</sup> Vgl. z.B. H. Suzuki. *Electronic Spectra and Geometry of Organic Molecules*. Academic Press (1967)
- <sup>12</sup> L. Goodman, A. H. Konstam und L. H. Sommer. *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1012 (1965) und W. K. Musker und G. B. Savatsky. *J. Phys. Chem.* **71**, 431 (1967) interpretieren die unterschiedlichen spektroskopischen Momente mit " $d_\pi/p_\pi$ "-Bindungen

- <sup>13</sup> F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt und H. Seidl, *Helv. Chim. Acta* **51**, 707 (1968)
- <sup>14</sup> H. Bock und H. Alt, unveröffentlicht; z.B. beträgt das Halbstufen-Reduktionspotential von 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol—2.35 V (A. C. Allred und L. W. Bush, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3352 (1968)—während das Potential von 1,4-Di(t-butyl)benzol ausserhalb des Messbereichs  $< -2.5$  V liegt.<sup>14</sup>
- <sup>15</sup> V. Tambovtseva und I. Tsukaerivanik, zitiert in *Chem. Abstr.* **41**, 7326 (1947)
- <sup>16</sup> Vgl. C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* 3151 (1953); anstelle von Magnesium wurde Lithium eingesetzt
- <sup>17</sup> H. Meyer und K. Bernhauer, *Monatshefte* **53/54**, 733 (1929)
- <sup>18</sup> R. G. Neville, *J. Org. Chem.* **25**, 1064 (1960)
- <sup>19</sup> G. D. Cooper, *Ibid.* **26**, 925 (1961)
- <sup>20</sup> R. A. Benkeser, R. A. Hickner, D. I. Hoke und O. H. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5289 (1958)
- <sup>21</sup> H. Gilman, *Ibid.* **71**, 2066 (1949)
- <sup>22</sup> C. Willgerodt und E. Rampacker, *Chem. Ber.* **34**, 3667 (1901)
- <sup>23</sup> R. A. Benkeser und P. C. Brunfield, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 253 (1952)
- <sup>24</sup> Y. Sakata und T. Hashimoto, zitiert in *Chem. Abstr.* **54**, 357 (1960)
- <sup>25</sup> Vgl. F. A. Henglein und J. Krämer, *Chem. Ber.* **92**, 2589 (1959)
- <sup>26</sup> Vgl. C. Eaborn, Z. Lasocki und D. E. Webster, *J. Chem. Soc.* 3034 (1959)
- <sup>27</sup> H. Bock und H. Alt, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1569 (1970)