

ZUM ELEKTRONISCHEN EFFEKT VON X-CH₂-GRUPPEN*

G. P. SCHIEMENZ

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, Germany

(Received in Germany 30 May 1971; Received in the UK for publication 7 July 1971)

Abstract—Some discrepancy between the UV spectra of *p*-nitrophenyl phosphorus compounds and conclusions from recent theoretical considerations are the starting point for a reassessment of the factors governing the position of the first primary band of substituted nitrobenzenes. The spectra of a large number of compounds reveal that a $-M$ effect (regardless how strong) of *para*- and *meta*-substituents has a negligible effect, and $\pm I$ effects a fairly small one. The spectra of **1a** and **2a**, therefore, are not indicative of a large $+I$ effect of $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-$ nor of a $-M$ effect of $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$, respectively, the bathochromic shift of the primary band in **2a** must be due to a conjugative interaction of the methylene group with the ring, and it is due to the silicon attached to it that the shift does not exceed the observed amount.

ALLE bisher bekannten Derivate von *p*-Nitrophenylphosphinen¹⁻³ ohne Elektronenpaar am Phosphor haben ein typisches Nitrobenzol-UV-Spektrum,⁴ dessen Hauptbande gegenüber der des Grundkörpers nur wenig verschoben ist (Tabelle 2). Dieser Befund fügt sich den Regeln von Doub und Vandenbelt,^{5,6} die für die Nitrobenzol-“Primärbande” eine Bathochromverschiebung nur unter dem Einfluss eines $+M$ -Substituenten erwarten lassen, während sich ein $-M$ -Effekt und induktive Effekte nicht bemerkbar machen sollten. In etwa den gleichen Absorptionsbereich fällt—nach den Doub-Vandenbelt-Regeln erwartungsgemäss—auch die Hauptbande des Trimethyl-(*p*-nitrophenyl)-silans (**1a**, $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 37050 \text{ cm}^{-1}$ in Methanol⁷), für deren Lage jedoch mit Hilfe der Spektren siliciumhaltiger Vergleichsverbindungen aus HMO-Betrachtungen eine andere Interpretation abgeleitet wurde.⁷ Der $+I$ -Effekt des Siliciums sollte hiernach stark sein und an sich eine erhebliche Bathochromverschiebung bewirken, die jedoch durch eine $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ -Rückbindung (gleichbedeutend einem $-M$ -Effekt des Siliciums) in leere Si-Orbitale (3d, 4p⁷) weitgehend rückgängig gemacht werde. Als Mass für die beiden etwa gleich grossen Effekte entgegengesetzten Vorzeichens diente die Bandenlage des Trimethyl-(*p*-nitrobenzyl)-silans (**2a**, $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 33550 \text{ cm}^{-1}$), in dem der $-M$ -Effekt des Siliciums durch die sp^3 -C-Konjugationssperre ausgeschaltet, der $+I$ -Effekt dagegen zu etwa 60% noch wirksam sei⁸ und demnach allein die erhebliche Bathochromverschiebung verursache. Für die *p*-Nitrophenylphosphorverbindungen ergibt sich hieraus die Schwierigkeit, dass wegen der geringeren Elektronendichte am Heteroatom die Voraussetzungen für eine 3d-Orbitalbeteiligung (und vermutlich auch die Beteiligung anderer höherer Orbitale) besser sein sollten als beim Silicium,⁹ ferner ein entsprechend grösserer Effekt nicht durch einen $+I$ -Effekt kompensiert werden kann (der Chalkogenid- und Onium-Phosphor sind induktive Akzeptoren¹⁰) und sich dennoch eine Rückbindung im UV-Spektrum praktisch nicht bemerkbar macht.² Wir mussten mithin die

* Aromatische Phosphine mit Substituenten zweiter Ordnung, X. Mitteilung, Vorgetragen auf der Chemiedozententagung, Hamburg, 18. März 1971.

Grundlagen der Diskussion einzeln überprüfen. Um die Ergebnisse von den Voraussetzungen der theoretischen Modelle freizuhalten, wählten wir den rein experimentellen Weg, bei übersichtlich gebauten Vergleichsverbindungen nach den postulierten Effekten zu suchen.

Für den Grundzustand von $C_6H_5XH_3$, $X = Si, Ge$, schlossen Birchall und Drummond¹¹ aus NMR-Messungen, dass das aromatische π -Elektronensystem durch $p_\pi-d_\pi$ -Bindung im Silan nur geringfügig und im German praktisch nicht beeinflusst wird. Bei weiteren aromatischen Verbindungen wurden Alkyl-, Silyl- und Silylmethyl-Substituenten z. B. mit Hilfe der massenspektroskopischen Ionisierungsenergien verglichen.⁸ Der Einordnung in eine breitere Substituentenskala können diverse Substituentenkonstanten dienen. In aliphatischen Verbindungen steht nach den Taft-Konstanten den erheblichen Akzeptorqualitäten phosphorhaltiger Gruppen¹⁰ nur ein vergleichsweise geringer +I-Effekt des Siliciums gegenüber.¹² $\sigma^*(—CH_2Si(CH_3)_3) = -0.26^{12}$ bleibt im Absolutbetrag hinter den σ^* -Werten aller typischen Elektronenakzeptoren zurück und erreicht z. B. nur 14% des Zahlenwerts der analog gebauten $—CH_2N^+(CH_3)_3$ -Gruppe ($\sigma^* = +1.90^{12}$). Als Substituent am aromatischen Ring hat $—Si(CH_3)_3$ Hammett-Konstanten σ_{para} und σ_{meta} , die zwar negativ, aber nur geringfügig von Null verschieden sind^{13–16}. Aus NMR-Daten von $p-(CH_3)_3SiC_6H_4CH_3$ wurde zwar auf einen grösseren negativen σ_{para} -Wert geschlossen,¹⁶ jedoch ist die Aussagekraft von NMR-Daten für elektronische Effekte wegen vielfach sehr unvollkommener Korrelationen oft nicht sehr gross;¹⁷ überdies erhielten wir aus $\delta(—CH_3_{arom}) = 2.333$ ppm in $CDCl_3$ mit der früher berechneten Gleichung¹⁸ $\sigma_{para}(—Si(CH_3)_3) = +0.007 \pm 0.11$ in guter Übereinstimmung mit den chemisch ermittelten Werten und für $p-Si(C_6H_5)_3$ aus $\delta(—CH_3_{arom}) = 2.304$ ppm bei $p-CH_3C_6H_4Si(C_6H_5)_3$ $\sigma = -0.20 \pm 0.11$. $|\sigma_{+1}|$ wäre zwar um den Rückbindungsanteil grösser, jedoch erhielt Taft¹² mit Hilfe von $\sigma^*(—CH_2Si(CH_3)_3)$ ebenfalls nur einen bescheidenen ($\sigma_{+1} = -0.12$), Schott und Kuhla¹⁹ aus der Solvolyse von Triorganosilanen einen noch kleineren Wert ($\sigma_{+1} = -0.09$), der sich durch Einschub einer $—CH_2$ -Gruppe abermals verringern würde.

Bei dem Abschwächungsfaktor von ca 0.6^{8, 20} handelt es sich um den Transmissionskoeffizienten $\varepsilon = 0.59$ von Exner und Jonáš,²¹ der später in Übereinstimmung mit Bowden²² zu $\varepsilon = 0.47$ korrigiert wurde.¹⁵ Als Quotient zweier Reaktionskonstanten^{14, 21, 23} beschreibt ε die Suszeptibilität des Reaktionszentrums gegenüber Substituenteneffekten in Abhängigkeit von der Zwischenkette, ohne über Art, Richtung und Grösse der Substituenteneffekte selbst Aussagen zu machen. Vergleicht man als unmittelbare Masszahlen des elektronischen Effekts die Substituentenkonstanten σ von $—CH_2—X$ und σ von $—X$, so ergibt sich gerade bei den induktiv stark wirksamen Gruppen eine drastische Abschwächung;^{15, 21*} $\sigma_{para}(—CH_2—X)$ überstieg bei den induktiven Akzeptoren in keinem Fall +0.16.²⁴ Falls die Befunde auf +I-Substituenten übertragbar sind, ist mithin für $—CH_2—Si(CH_3)_3$ auch dann kein erheblicher Donatoreffekt zu erwarten, falls $\sigma_{+1}(—Si(CH_3)_3)$ grob unterschätzt worden wäre. Experimentell wurden aus pK [$p-(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4COOH$] orientierende σ_{para} -Werte ermittelt, die sich nur wenig von den σ_{meta} Werten unterscheiden

* Dieser markante Abfall soll nicht darauf beruhen, dass etwa mesomere Anteile an $\sigma_{para}(X)$ ausgeschaltet werden.¹⁵ Die scheinbare Diskrepanz zwischen ε und dem Abfall von σ beruht auf dem unterschiedlichen lgK_0 der Bestimmungsgleichungen; Herrn Dr. Exner danke ich für den Hinweis.

($\sigma_{para} = -0.22$ bis -0.29 ,^{15, 21, 25} $\sigma_{meta} = -0.205$,^{25a} -0.19)¹⁵* und im Absolutbetrag nicht annähernd die der starken induktiven Akzeptoren erreichen, jedoch entgegen der Erwartung sogar (absolut) etwas grösser sind als $\sigma_{+1} = -0.12$ ¹² bzw. -0.09 .¹⁹ Dieser Diskrepanz würde, sofern sie signifikant ist,¹⁵ sowohl ein relativ geringer σ_{+M} -Anteil an σ_{para} (—CH₂Si(CH₃)₃) (etwa hyperkonjugativer Art²⁷) oder bei —Si(CH₃)₃ ein grösserer Rückbindungsanteil Rechnung tragen, als er von Taft¹² berechnet wurde. Diese Möglichkeit konnten wir qualitativ anhand der Methylgruppen-Nichtäquivalenz von **6a** überprüfen; diese hängt zwar nicht ausschliesslich, aber überwiegend von mesomeren Effekten ab.^{28, 29} Tabelle 3 zeigt, besonders bei Vergleich mit den früher mitgeteilten Daten,²⁸ dass sich die Si-Verbindung unbeschadet kleiner Unregelmässigkeiten der Solvensabhängigkeit dem Dimethylbenzamid (**6b**) und der *p*-t. Butyl-Verbindung **6c** eng anschliesst. Für einen nennenswerten —M-Effekt im Grundzustand lässt dieses Verhalten keinen Raum; mithin kann auch σ_{+1} (—Si(CH₃)₃) kaum das von Taft¹² erschlossene Ausmass übersteigen. Gleiches sollte für **1a** gelten, weil —CON(CH₃)₂ wie —NO₂ Akzeptorqualitäten hat, jedoch geringere, so dass das Amid und **1a** einerseits dem gleichen Substitutionstyp zugehören, andererseits die Bedingungen für eine Si ← C_π-Rückbindung im Amid eher vorteilhafter sein sollten als in der Nitroverbindung. Für die Gegenprobe bei der —CH₂Si(CH₃)₃-Gruppe ist die Nichtäquivalenz in **7a** weniger geeignet, da der postulierte grosse +I-Effekt^{7, 25a} und ein kleiner +M-Effekt sich auf die Signalform in gleicher Weise auswirken würden (vgl. l.c.²⁸). Bei der ¹⁹F-Kernresonanz der Fluorverbindungen **8, 9** verhalten sich aber Si-(und Sn-)Verbindungen wie die Hg-Verbindungen **8, 9s, t** für die eine konjugative Stabilisierung der negativen Ladung auf dem benzylicischen C-Atom durch die Polarisierung der Hg—C-Bindung angenommen wurde.³⁰

Im Grundzustand von **1, 2a** spielt mithin offenbar der +I-Effekt, bei **1a** auch ein —M-Effekt keine erhebliche Rolle, während bei **2a** ein +M-Effekt nicht ausgeschlossen werden kann, der indessen keine Domäne der Silicium-Verbindung wäre. Zum elektronischen Anregungszustand von Arylsilanen könnte ein —M-Effekt dagegen stärker beitragen; dies müsste sich in den UV-Spektren geeignet substituierter Verbindungen feststellen lassen, vor allem dann, wenn dem Silicium ein +M-Substituent in *para*-Stellung gegenübersteht.³¹

Dimethylaniline *p*-XC₆H₄N(CH₃)₂ (**10**) spiegeln in Übereinstimmung mit den Regeln von Doub und Vandenberg⁵ mesomere Akzeptorqualitäten von X in Form erheblicher Bandenverschiebungen wider, während alle anderen elektronischen Effekte zwar nicht unwirksam sind, aber $\bar{\nu}_{max}$ doch nur sehr viel weniger beeinflussen.³² Eine Reihe phosphorhaltiger Gruppen reihte sich bei den mittelstarken —M-Substituenten ein; das Ausmass der Bathochromverschiebung (zwischen 3100 und 7200 cm⁻¹ gegenüber Dimethylanilin^{32, 33} ging den Gruppenelektro negativitäten der P-haltigen Substituenten parallel. Tris(*p*-dimethylamino-phenyl)-arsin und einige Polyarylsilane mit dem Dimethylanilin-Chromophor ordnen sich nun an den wegen der geringeren Elektronegativität von Si und As gegenüber P³⁴ erwarteten Stellen ein (vgl. Tabelle 4): Die Silane zeigen zwar eine Bandenlage, die sich bereits deutlich aus dem Bereich heraushebt, der von den Substituenten ohne —M-Effekt abgesteckt wird,³² jedoch absorbieren die isoelektronischen Phosphorverbindungen ungleich längerwellig; die Silane bleiben noch hinter dem Arsin zurück. Einen ähnlich kleinen

* Aus ¹⁹F-NMR-Daten: σ_{meta} (—CH₂Si(CH₃)₃) = -0.07 ²⁶

Einfluss wie das Silicium haben von den phosphorhaltigen Resten nur die, die weder eine volle positive Ladung noch elektronenanziehende Aryl-, sondern elektronenspendende Alkyl-Gruppen tragen ($-\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$). Hiernach übt das Silicium selbst in dem besonders günstigen $p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SiAr}_3$ -System zwar einen $-\text{M}$ -Effekt aus, der jedoch in Übereinstimmung mit der postulierten Rolle der Elektronegativität auf die d -Orbital-Beteiligung⁹ überhaupt und im Vergleich zu den ähnlich substituierten phosphorhaltigen Gruppen nur klein ist. Einen noch kleineren Effekt lässt der Gang bei den Phosphor-Analoga für die $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe erwarten. In der Tat ist die Hauptbande von **10a** praktisch lagegleich mit der des isoelektronischen Ammonium-Kations (Tabelle 4), d. h. ein $-\text{M}$ -Effekt von $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ist überhaupt nicht mehr nachweisbar. Für das weniger günstige System von **1a** ist eine nennenswerte Rückbindung zum Si demnach nicht zu erwarten; wenn sie dennoch feststellbar wäre, so dürfte ein entsprechender Effekt bei den analogen Phosphorverbindungen nicht unbemerkt bleiben.

In acht Verbindungen $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ mit typischen mesomeren Elektronenakzeptoren (**1d**, e, g-l) hatten wir für die Nitrobenzol-Hauptbande Lagen zwischen 37700 und 38900 cm^{-1} gefunden, die nur um wenige hundert cm^{-1} um die des Nitrobenzols (**1b**) ($\tilde{\nu}_{\text{max}} = 38600 \text{ cm}^{-1}$) schwanken.⁶ In der Hälfte der Fälle, darunter beim stärksten Akzeptor (NO_2), übersteigt die Lageänderung nicht 200 cm^{-1} (1 nm); nur bei zwei Verbindungen ($\text{X} = \text{CHO}$, $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$) ist sie grösser als 400 cm^{-1} (3 nm). Die Doub-Vandenbelt-Regel über die Unwirksamkeit von $-\text{M}$ -Effekten auf die Bandenlage ist hier also noch strenger erfüllt als im umgekehrten Fall bei den Dimethylanilinen.³² Fast gleiche Bandenlagen geben auch die entsprechenden meta-Verbindungen **3d**, e, g, i-l (Tabelle 2). Da alle diese Substituenten auch einen meist erheblichen $-\text{I}$ -Effekt ausüben, kann auch dieser keine grosse Rolle spielen. Im Kation $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}^\oplus(\text{CH}_3)_3$ ist der $-\text{I}$ -Effekt besonders gross und nicht von anderen Effekten überlagert; entgegen den Doub-Vandenbelt-Regeln ist zwar das Onium-Zentrum in **1m**, **n** nicht unwirksam, die Bande jedoch nur um 2150 cm^{-1} hypsochrom verschoben, während in der p -Nitrobenzylsilicium-Verbindung **2a** die (absolut) wohl erheblich schwächere $+\text{I}$ -Gruppe $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ eine Bathochromverschiebung von 5000 cm^{-1} hervorruft.⁷ Ähnlich, nur wegen der Elektronegativitätsabfolge schwächer als $\text{N}^\oplus(\text{CH}_3)_3$, sollte sich der Onium-Phosphor auswirken; in der Tat liegt $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ in allen Fällen zwischen den Werten von **1b** und der Ammoniumsalze **1m**, **n** (Tabelle 2). Dies gilt auch für alle untersuchten m -Nitrophenyl-ammonium- und -phosphonium-Salze als Belege für einen $-\text{I}$ -Effekt aus der meta-Stellung, wenngleich in den meisten Fällen die Überlagerung der Absorption unabhängiger Chromophore in der Molekel keine genauen Werte anzugeben gestattet (Tabelle 2).

Es verbleibt die von den Doub-Vandenbelt-Regeln mangels einschlägigen Materials nicht erfasste Möglichkeit, dass ein $+\text{I}$ -Substituent (in umgekehrter Richtung) die Nitrobenzol-Bandenlage stärker zu beeinflussen vermag als eine $-\text{I}$ -Gruppe. Ein derartiger Unterschied müsste allerdings wegen des kleinen $+\text{I}$ -Effekts von $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ drastisch sein. Eine direkte experimentelle Probe ist schwierig, da reine $+\text{I}$ -Substituenten selten und entsprechende p -Nitrophenyl-Verbindungen zum Teil nicht stabil sind.³⁵ Ein solches Phänomen sollte indessen nicht auf Nitrobenzole beschränkt sein, tritt aber bei Aryllithium-Verbindungen und Aryl-magnesiumhalogeniden nicht in Erscheinung.³⁶ Auf die Lage der Dimethylanilin-Hauptbande hat z. B. der extrem starke $+\text{I}$ -Substituent $p\text{-Li}$ keinen grösseren Einfluss als die $-\text{I}$ -

Gruppe $p\text{-N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3$.³⁶ Selbst im 1,4-Bis-(brommagneso)-benzol ist die ebenfalls substituentenempfindliche⁵ Benzol-¹L_b-Bande kaum bathochrom verschoben.³⁶ obwohl PPP-Rechnungen durch simulierte positiv-induktive Störungen an den Zentren 1 und 4 des Benzolrings erniedrigte Anregungsenergien aller Übergänge (auch ¹L_b) voraussagten.³⁷ Danach dürften einerseits die Bathochromverschiebungen in den Spektren von $p\text{-}\{[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_n\text{CH}_3\}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $n = 1, 2, 3$,³⁷ andererseits der Unterschied zwischen **1a** und **2a** kaum allein durch einen +I-Effekt des Siliciums erklärbar sein. Einen weiteren Hinweis gibt das Spektrum von **1a** selbst: Da nach der Aussage der Vergleichsverbindungen ein -M-Effekt des *para*-Substituenten praktisch unwirksam ist, kann dem +I-Effekt des Siliciums eine Bandenverschiebung von 1550 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{1b})^6 - \tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{1a})^7$), maximal von 1850 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{1d})^6 - \tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{1a})^7$) zugeschrieben werden, wobei der grössere Wert bereits unrealistisch sein dürfte, weil die Hypsochromverschiebung im Nitril **1d** wohl eher auf das Konto des -I-Effekts der Cyangruppe geht. Danach scheint sich der Einfluss eines +I-Effekts im gleichen (ziemlich engen) Rahmen zu bewegen wie der eines -I-Effekts.

Weiterhin kamen *p*-Nitrophenyl-quecksilber-Verbindungen in Betracht, da das elektropositive Quecksilber* zwar über leere d-Orbitale verfügt, die jedoch erstens für eine wirksame Überlappung nicht mehr zur Verfügung stehen sollten³⁹ und zweitens wiederum nur zu einem spektroskopisch unwirksamen -M-Effekt Anlass geben könnten. Tatsächlich liegt die Nitrobenzol-Hauptbande in **1s**, **t** zwar bei merklich erniedrigten Frequenzen,⁴⁰ jedoch kann dies auch auf einer Beteiligung der besetzten 5d-Orbitale³⁰ beruhen, und die Bathochromverschiebung erreicht bei **1t** noch nicht einmal das bescheidene bei **1a** beobachtete Ausmass. Noch kleiner ist der Effekt bei **1f**; die $p\text{-COO}^{\ominus}$ -Gruppe übt einen mässigen (beim Nitrobenzol ohnehin spektroskopisch unwirksamen) -M- und daneben einen +I-Effekt aus, der nach Swain und Lupton⁴¹ mit dem der $\text{-CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe praktisch identisch sein soll.

Ferner entspricht dem $(+I)\text{C}_6\text{H}_4(-M)$ -System von **1a** bei Vertauschung der elektronischen Effekte das Trimethyl- $(p\text{-dimethylamino-phenyl})$ -ammonium-Kation (Jodid: **10o**) als $(-I)\text{C}_6\text{H}_4(+M)$ -Typ (jedoch mit einem stärkeren induktiven Effekt!), und hier ist ebenfalls nur eine relativ geringe Bathochromverschiebung der Dimethylanilin-Hauptbande festzustellen, die die für -M-Substituenten typischen Werte nicht erreicht.⁶ Der für die $\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe postulierten Kombination von +I- und -M-Effekt des Substituenten in **1a** würde im inversen System **10** z. B. eine weitere $\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe mit einem -I- und sogar besonders starken +M-Effekt entsprechen, jedoch ist die Bathochromverschiebung bei **10p** noch geringer als bei **10o**.⁶ Die Summe der Vergleichsdaten erlaubt den Schluss, dass die Bandenlage von **2a** nicht von einem +I(Si)-Effekt herrühren und daher nur noch einem +M-Effekt von $\text{-CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ zugeschrieben werden kann. Mit einer derartigen konjugativen Wechselwirkung hatten schon Eaborn und Parker^{26a} die analoge Erscheinung bei $p\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ erklärt.⁴² Ferner kann sich in der kürzerwelligen Lage der Phenyl-Verbindung **1a** kein Rückbindungseffekt, sondern nur das Fehlen eines +M-Effekts ausdrücken. Die bei **1a** beobachtete kleinere Bathochromverschiebung gegenüber dem Nitrobenzol könnte vom +I-Effekt des Siliciums herrühren.

* Zum elektronischen Effekt des Quecksilbers aus ¹⁹F-NMR-Daten vgl. l.c.³⁰, jedoch auch die Kritik an der Methode³⁸

Das bei **1a/2a** festgestellte Phänomen ist weder auf Nitrobenzole^{25a} noch auf Siliciumverbindungen beschränkt. Weniger stark als bei **1a/2a** tritt es z. B. beim analogen Verbindungspaar **1b/2b** auf, ohne dass hier der Unterschied einem Rückbindungseffekt von X in **1b** zugeschrieben werden kann; für die beobachtete Verschiebung von 1900 cm^{-16} kann nach dem oben vorgelegten Vergleichsmaterial auch nicht (oder nicht allein) der unbestritten relativ kleine +I-Effekt der Methylgruppe verantwortlich sein. Die gemeinsamen Strukturmerkmale von **2a** und **2b** legen es nahe, die eigentliche Ursache weniger beim Silicium als bei der $-\text{CH}_2-$ Gruppe zu suchen. Es blieb mithin zu prüfen, ob diese in **2a** tatsächlich nur zur Ausschaltung mesomerer Effekte dient und sonst inert ist. Hierzu massen wir die UV-Spektren einer grösseren Zahl von Nitrobenzyl-Verbindungen, bei Kationen zur Probe auf Anioneneffekte in der Regel von mehreren verschiedenen Salzen (Tabelle 2).

Nur bei den sehr starken Elektronenakzeptoren (NO_2 , $\text{N}^{\oplus}\text{R}_3$) liegt die Hauptbande von **2** etwa wie beim Nitrobenzol (**1b**), bei X = NO_2 auch wie beim niederen Homologen **1l**. In allen anderen Verbindungen ist die Bande jedoch gegenüber **1b** merklich bathochrom verschoben, bei den Halogenderivaten **2u, v** etwa gleich stark wie unter dem Einfluss des +M-Effekts unmittelbar an den Ring gebundenen Halogens. Bei allen typischen Akzeptoren X ausser NO_2 (jedoch auch bei X = $\text{N}^{\oplus}\text{R}_3$) bewirkt die Einschübung von $-\text{CH}_2-$ zwischen $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4-$ und $-\text{X}$ in **1** einen Bathochrom-Shift etwa von derselben Grösse wie beim Übergang von **1b** zu **2b**; das bei **1a/2a** beobachtete Phänomen ist also *p*-Nitrobenzyl-Verbindungen allgemein eigen; eine Sonderrolle des Siliciums ist nicht bei der Existenz, sondern nur bei der Grösse des Effekts zu erkennen. Die nach **2a** längstwellige Absorption zeigt **2f** der einzige weitere Vertreter, in dem die Gruppe X an der $-\text{CH}_2-$ Gruppe wie in **1a** einen +I-Effekt ausübt⁴¹. Wo **1** (X = Elektronenakzeptor) kürzerwellig als **1b** absorbiert, kann die Abschwächung des -I-Effekts durch Einschub von $-\text{CH}_2-$ zwar einen Teil der beobachteten Erscheinung erklären, jedoch trägt diese Deutung einer Bathochromverschiebung über die Bandenlage des Nitrobenzols hinaus nicht Rechnung. Vielmehr zeigen die *p*-Nitrobenzyl-Verbindungen andeutungsweise ein Verhalten, das beim *p*-Nitrobenzyl-Anion (**2**, X = Elektronenpaar) mit seinem äusserst langwelligen Übergang ganz stark ausgeprägt ist. Zu einem gewissen—allerdings ganz geringen—Ausmass scheint demnach die $-\text{CH}_2-$ Gruppe begünstigt durch den $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ -Rest—anionischen Charakter zu haben. Hierfür wäre ein Elektronenakzeptor X naturgemäss ungünstig, der relativ elektropositive Wasserstoff in **2b** und erst recht die $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3-$ und $-\text{COO}^{\ominus}$ -Gruppe in **2a, f** förderlich. Die X- CH_2 -Bindung ist hier bereits nach X- CH_2 polarisiert; Extrapolation dieser Tendenz würde z. B. über die unbekanntenen *p*-Nitrobenzyl-magnesium- oder-lithium-Verbindungen und die Ionenpaare des *p*-Nitrobenzyl-Anions mit dem Gegenkation⁴³ im Sinne einer immer stärkeren Bathochromverschiebung zum Extremfall des dissoziierten Salzes $\text{X}^{\oplus}\ominus\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p$ führen. So betrachtet, wäre das Silicium in **2a** nicht die Ursache, dass der Effekt (gegenüber **1b**) so gross ist, sondern dass er (verglichen mit **2**, X = Elektronenpaar) so klein ist: Nicht das Silicium verschiebt in **2a** trotz der $-\text{CH}_2-$ Gruppe die **1b**-Hauptbande, sondern umgekehrt die $-\text{CH}_2-$ Gruppe trotz des Siliciums. Dieses ist, verglichen mit anderen Gruppen X, nicht eigentlich förderlich, sondern am wenigsten hinderlich. Da die $-\text{CH}_2-$ Gruppe in **1a** fehlt, kommt es dort nicht zu einem solchen Effekt.

Typische +M-Gruppen in meta-Stellung verschieben zwar die Nitrobenzol-

Hauptbande ebenfalls bathochrom,⁴⁴ jedoch weniger stark als bei *para*-Disubstitution (vgl. Tabelle 2). Falls —CH₂—X-Gruppen mesomer wirken, sollten demnach die *meta*-Nitrobenzyl-Verbindungen **4** kürzerwellig als die *para*-Isomeren absorbieren. Bei **4**, X = H, Cl, J, N[⊕](C₂H₅)₃, P[⊕](C₆H₁₁)₃ ist dies der Fall, während lediglich das Triphenyl-*m*-nitrobenzyl-phosphonium-Kation keinen signifikanten Unterschied zeigt.

Für den partiellen Carbanioncharakter der benzyliischen —CH₂-Gruppe sollte die Nitro-Gruppe zwar günstig, aber nicht prinzipiell notwendig sein. Tatsächlich wurden analoge Bandenverschiebungen z. B. auch in der Reihe C₆H₅CH₂X, X = C(CH₃)₃⁴⁵ < Si(CH₃)₃⁴⁵ < Ge(CH₃)₃⁴⁵ < Sn(CH₃)₃⁴⁵ < HgCl⁴⁰ ≪ Li⁴⁶ beobachtet, also etwa in der Abfolge des +I-Effekts von X, während $\tilde{\nu}_{\max}$ bei den entsprechenden Verbindungen C₆H₄X nur geringfügige Änderungen ohne systematischen Gang zeigt.^{36, 40, 45} Wird die Elektronendichte am Benzyl-C-Atom durch mehrere —Si(CH₃)₃-Gruppen erhöht, so sinkt $\tilde{\nu}_{\max}$ (Tabelle 6),* desgleichen bei Überführung der Phenyllessigsäure in ihr Anion (Tabelle 4). Werden dagegen in die Seitenkette von **2b** mehrere Elektronenakzeptor-Gruppen X eingeführt, so werden die Mesomerie-Bedingungen zunehmend schlechter; die Hauptbande bleibt entsprechend entweder praktisch lagekonstant (Tabelle 5, (*p*-O₂NC₆H₄)_{4-n}CH_n) oder verschiebt sich sogar hypsochrom (Tabelle 5, *p*-O₂NC₆H₄CH_n(COOCH₃)_{3-n}). Für den Extrembereich nur noch koordinativer Wechselwirkung zwischen Benzyl und X (C₆H₅—H₂C... X) findet sich eine Parallele bereits bei dem dem Benzyl-Anion isoelektronischen Dimethylanilin, obwohl hier die Beteiligung des besetzten Orbitals am aromatischen π -Orbitalsystem sehr viel weniger günstig ist als beim Benzyl-Anion: Die für $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge typische⁴⁷ positive Solvatochromie der Dimethylanilin-Hauptbande wechselt beim Übergang von Methanol zu Wasser ihr Vorzeichen: das N-Elektronenpaar wird durch Wasserstoffbrücken stärker beansprucht und steht entsprechend weniger für intramolekulare Wechselwirkungen bereit.⁶

Vertauschung der elektronischen Effekte in **2a** würde zum System (+M)C₆H₄CH₂ (—I) führen, in dem entsprechend die —CH₂-Gruppe kationischen Charakter hätte und dadurch eine Bathochromverschiebung bewirken könnte. In **11**, **12d** wird ein solcher Effekt noch nicht sichtbar; erst wenn man zu einem Onium-Zentrum als stärkerem Akzeptor X übergeht, findet man in **11q**, **r** und **12r** Bathochromverschiebungen, die zwar noch nicht die durch die typischen —M-Substituenten bewirkten

TABELLE 1. FORMELN^a[RC₆H₄(CH₂)_n]_mX

Nr.	R-	n	Nr.	R-	n	Nr.	R-	n
1	<i>p</i> -O ₂ N-	0	5	<i>o</i> -O ₂ N-	1	9	<i>m</i> -F	1
2	<i>p</i> -O ₂ N-	1	6	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-OC-	0	10	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-	0
3	<i>m</i> -O ₂ N-	0	7	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N·OC-	1	11	<i>p</i> -H ₂ N-	1
4	<i>m</i> -O ₂ N-	1	8	<i>p</i> -F	1	12	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-	1

^a X siehe Tab. 2. m = Wertigkeit von X.

* Nicht erklären kann diese Vorstellung den Befund, dass eine zweite derartige Gruppe in *para*-Stellung abermals eine Bathochromverschiebung bewirkt,³⁷ die die von *p*-[(CH₃)₂N]₂C₆H₄ gegenüber (CH₃)₂NC₆H₅⁶ übersteigt. Auch die langwellige Absorption der Disilane (H. Sakurai, H. Yamamori und M. K. Kumada. *Chem. Commun.* 198 (1968) bedarf noch der weiteren Untersuchung. Bei bemerkenswert niedrigen Frequenzen absorbiert auch *p*- (nicht dagegen *m*-) O₂NC₆H₄CH₂J.

erreichen, jedoch bereits eindeutig aus dem durch alle anderen Substituenten (einschliesslich $m\text{-CH}_2\text{P}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$) abgesteckten Bereich⁶ herausführen (Tabellen 4 und 6). Dem +M-Effekt von $-\text{CH}_2\text{-X}$ in 2 scheint also ein (wenngleich kleinerer) -M-Effekt von $-\text{CH}_2\text{-X}$ in 11, 12 gegenüberzustehen.

TABELLE 2. KENNBUCHSTABEN DER SUBSTITUENTEN^a UND ELEKTRONENSPEKTREN DER NITROBENZOLE IN METHANOL: LAGE DER HAUPTBANDE (cm^{-1})

Substituent —X	Kennbuch- stabe	1	2	Verbindung 3	4
$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	a	37050 ⁷	33550 ⁷		
$-\text{H}$	b	38600 ⁶	36700 ⁶	38600 ⁶	37900 ^b
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	c	36650			
$-\text{CN}$	d	38900 ⁶	38150	39750	
$-\text{COOH}$	e	38800 ⁶	37050	39050	
$-\text{COO}^\ominus$	f	37400	35700	38300	
$-\text{COOCH}_3$	g	38800 ⁶	37300	39300	
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	—	37300		
$-\text{CONH}_2$	h	38800 ⁶	37050	39200	
$-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	i	37700 ⁶		ca. 39700	
$-\text{COCH}_3$	j	38200 ⁶		ca. 38750	
$-\text{CHO}$	k	37800 ⁶		ca. 38750	
$-\text{NO}_2$	l	38700 ⁶	38750	ca. 39200	
$-\text{N}^\oplus\text{H}_3^c$	—	—	38400	39800	
$-\text{NH}_2$	—	27150 ⁶	36750	ca. 35500	
$-\text{NHCOC}_6\text{H}_5$	—	31550	37150		
$-\text{N}^\oplus(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^\ominus$	m	40750		40300	
$-\text{N}^\oplus(\text{CH}_3)_3\text{CH}_3\text{SO}_4^\ominus$	n	40750			
$-\text{N}^\oplus(\text{CH}_3)_3\text{J}^\ominus$	o				
$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	p	25900 ⁶		40100	
$-\text{N}^\oplus(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	—	39050 ^f 39200 ^{d, e}		39450 ^{f, e}
$-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	—	25450 ^f	35450 ^g		
	—		38600 ^{e, h}		
$-\text{P}^\oplus(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—		38000 ^{d, e}		
$-\text{P}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_{11})_3^i$	q		37600 ^{e, e}		38750 ^f
$-\text{P}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	r	39550 ^{e, j}	37300 ^{e, j, k}	ca. 38900 ^{d, j}	37400 ^{d, e, j, l} 37300 ^{f, j}
$-\text{P}^\oplus(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$	—		38600 ^f		
$-\text{P}^\oplus(\text{R})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	—	39550 ^{e, j, m}	37450 ^{e, e, j, m} 37750 ^{d, e, j, n}	ca. 39200 ^{d, j, m} ca. 39200 ^{d, j, o}	
$-\text{P}^\oplus(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	—			40000 ^{e, j}	
$-\text{P}^\oplus(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	—			39700 ^{e, j}	
$-\text{P}^\oplus(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$	—			ca. 39200 ^{d, j}	
$-\text{P}^\oplus\text{CH}_3$	—			39850	
$-\text{P}^\oplus\text{BF}_4^\ominus$	—			39600	
$-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	—	38800 ^j	ca. 36900 ^j	38750 ^j	
$-\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	—	39300 ^j	ca. 37050 ^j	39300 ^j	
$-\text{Hg}-$	s	36050			
$-\text{HgCl}$	t	37150 ^{p, q, 10}			
$-\text{C}_6\text{H}_5$	—		36100		
$-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-p}$	—		36350		
$-\text{OH}$	—	32400 ⁶	36900	37100	

TABELLE 2—cont.

Substituent --X	Kennbuch- stabe 1	2	3	4
--OC ₆ H ₅	—	37150		
--S—	—	37050		
--SCN	—	37450		
--SO ₂ NH ₂	—		39350	
--Cl	u 37150 ^b	37600	39100	38600
--Br	v 36700 ^b	36900	38800	
--J	— 34250 ^b	35950	ca. 38500	38150

^a Für alle Stoffklassen; vgl. Tab. 1

^b ortho-Isomer **5b**: 38150 cm⁻¹

^c Chlorid

^d Bromid

^e Jodid

^f Ar₃N-Spektrentyp

^g Hauptbande des (C₆H₅)₂N-R-Chromophors. lagegleich mit (C₆H₅)₂NH in CH₃OH

^h Schwingungsfeinstruktur durch die überlagerte Pyridin- α -Bande.

ⁱ C₆H₁₁ = Cyclohexyl

^j Schwingungsfeinstruktur durch die überlagerte α -Bande der C₆H₅-Reste

^k Hydrogendifluorid, Tetrafluorborat

^l ortho-Isomer **5r** (Bromid, Tetrafluorborat): 37300 cm⁻¹

^m R = CH₃

ⁿ R = CH₂CH₂CN

^o R = CH₂C₆H₅

^p In C₂H₅OH

TABELLE 3. NMR-SPEKTREN VON *p*-X-C₆H₄CON(CH₃)₂, HALBWERTSBREITEN (HZ) DER CON(CH₃)₂-SIGNAL^a

Solvens: X	Nr.	CCl ₄ CCl ₃ CN (CD ₃) ₂ SO (CD ₃) ₂ SO						^a Konzentrationen wie in l.c. ²⁸
H	6b	0.6	1.2	1.0	1.2	2.2	4.8	
Si(CH ₃) ₃	6a	0.6	1.0	0.8	1.2	0.8	6.3	
C(CH ₃) ₃	6c	0.8	0.6	0.6	1.3	1.2	1.8	

TABELLE 4. ELEKTRONENSPEKTREN VON DIMETHYLANILINEN UND PHENYLESSIGSÄURE-DERIVATEN IN METHANOL: LAGE DER HAUPTBANDE (cm⁻¹)

Formel	X	$\tilde{\nu}_{\max}$	X	$\tilde{\nu}_{\max}$	X	$\tilde{\nu}_{\max}$
<i>p</i> -(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ X(CH ₃) ₃	C ^a	39900	Si ^b	37900	P ^d	35400
	N ^c	38000				
<i>p</i> -(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ X(C ₆ H ₅) ₃	C	37600	Si	36650	P ^{d, e}	32600
[<i>p</i> -(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄] ₃ X	CH	38000	SiH	36450	P ^b C ₂ H ₅ ^e	33200
[<i>p</i> -(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄] ₃ X	As	35950			P	35100
[<i>p</i> -(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄] ₄ X			Si	36650	P ^d	33200
C ₆ H ₅ CH ₂ X	CONH ₂	48100	COOH	47850	COO ^e	47050
<i>p</i> -(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ CH ₂ X	CN ^f	38600			P ^b (C ₆ H ₅) ₃ ^{d, e, f}	37750 ^h

^a 10c. ^b 10a. ^c 10a. ^d Jodid. ^e Bromid. ^f 12d. ^g 12r. ^h Stärkste Absorption bei 37500 cm⁻¹ durch Überlagerung eines Schwingungsmaximums der α -Bande von P—C₆H₅.

TABELLE 5. ELEKTRONENSPEKTREN α -SUBSTITUIERTER TOLUOLE IN METHANOL: LAGE DER HAUPTBANDE (cm^{-1})

Formel	n	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	n	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	n	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_n[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_{3-n}$	2	45250 ^{a,4,5}	1	44150	0	43550
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_n(\text{COOCH}_3)_{3-n}$	3	36650 ^b	2	37300 ^c	1	38150
$(p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_n\text{CH}_n$	3	36650 ^b	2	36350	1	36650

^a In $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ^b 2b^c 2gTABELLE 6. ELEKTRONENSPEKTREN VON ANILINEN $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}$ IN METHANOL: LAGE DER HAUPTBANDE (cm^{-1})

X	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	X	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	X	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$
H	42850	$p\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	41000	$p\text{-CN}$	36350
$p\text{-OCH}_3$	42650	$m\text{-CH}_2\text{P}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{J}^\ominus$	41000	$p\text{-CONH}_2$	35350
$p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$	42650	$p\text{-N}^\oplus(\text{CH}_3)_3\text{J}^\ominus$	40100	$p\text{-COOH}$	34500
$p\text{-CH}_3$	42550	$p\text{-CH}_2\text{P}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Br}^\ominus\text{c}$	39750	$p\text{-COOCH}_3$	34350
$p\text{-CH}_2\text{CN}^\ominus$	41400	$p\text{-CH}_2\text{P}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}^\ominus\text{d}$	39700	$p\text{-COOC}_2\text{H}_5$	34300
$p\text{-CH}_2\text{—}^\text{b}$	41250	$p\text{-SO}_2\text{NH}_2$	38100	$p\text{-COCH}_3$	31750
$p\text{-NH}_2$	41050	$p\text{-CON}(\text{CH}_3)_2$	37150	$p\text{-NO}_2$	27050
$p\text{-Cl}$	41050	$p\text{-COO}^\ominus$	37050		
$p\text{-Br}$	41000				

^a 11d^b $(p\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$ ^c 11q^d 11r

Die meisten Verbindungen standen von anderen eigenen Arbeiten her zur Verfügung. Für die Überlassung von Chemikalien danke ich den Herren Professor Dr. H. Gilman, Dr. M. Grayson, Dr. P. W. N. M. van Leeuwen, Dr. R. L. Merker, Dr. M. J. Scott, Dr. F. Roubinek, Dr. K. Röhlk, Dipl.-Chem. H. Rast, Dipl.-Chem. G. Stein und cand. chem. H. Friesel sowie den Firmen Badische Anilin- und Sodafabrik AG, Farbenfabriken Bayer AG und Deutsche Advance Production GmbH.

LITERATUR

- G. P. Schiemenz. *Chem. Ber.* **99**, 514 (1966)
- G. P. Schiemenz und K. Röhlk, *Vortrag auf der Chemiedozententagung*, Karlsruhe, 27. März 1969
- G. P. Schiemenz und K. Röhlk. *Chem. Ber.* **104**, 1219 (1971)
- H.-U. Siebeneick. Diss. Univ. Kiel (1968) sowie l.c.²
- L. Doub und J. M. Vandenbelt. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2714 (1947) (in H_2O)
- G. P. Schiemenz. *Spectrochim. Acta* **25A**, 439 (1969) (in CH_3OH)
- H. Alt und H. Bock. *Tetrahedron* **25**, 4825 (1969). Vgl. A. R. Bassindale, C. Eaborn, D. R. M. Walton und D. J. Young. *J. Organometal. Chem.* **20**, 49 (1969). Anm. s.52
- H. Bock, H. Seidl und M. Fochler. *Chem. Ber.* **101**, 2815 (1968)
- Vgl. z. B. H. H. Jaffé und M. Orchin. *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy* S. 467 ff. Wiley, New York/London (1962)
- Vgl. D. J. Martin und C. E. Griffin. *J. Org. Chem.* **30**, 4034 (1965)
- T. Birchall und I. Drummond. *J. Chem. Soc. A* 1401 (1970)
- R. W. Taft, Jr. in: M. S. Newman. *Steric Effects in Organic Chemistry*, S. 595. Wiley, New York (1956)
- J. D. Roberts und C. M. Regan. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4102 (1953). J. D. Roberts, E. A. McElhill und

- R. Armstrong. *Ibid.* **71**, 2923 (1949); R. A. Benkeser und H. R. Krysiak. *Ibid.* **75**, 2421 (1953); P. R. Wells. *Chem. Revs.* **63**, 171 (1963)
- ¹⁴ H. H. Jaffé. *Ibid.* **53**, 191 (1953)
- ¹⁵ O. Exner. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **31**, 65 (1966)
- ¹⁶ J. M. Angelelli, J. C. Maire und Y. Vignollet. *J. Organometal. Chem.* **22**, 313 (1970)
- ¹⁷ T. Yokoyama. C. R. Wiley und S. I. Miller. *J. Org. Chem.* **34**, 1859 (1969)
- ¹⁸ G. P. Schiemenz. *Angew. Chem.* **80**, 559 (1968)
- ¹⁹ G. Schott und S. Kuhla. *Z. anorg. allg. Chem.* **374**, 86 (1970)
- ²⁰ Vgl. auch H. Bock und H. Seidl, *J. Organometal. Chem.* **13**, 87 (1968) und *J. Chem. Soc. B* 1158 (1968); H. Bock und H. Alt. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1569 (1970)
- ²¹ O. Exner und J. Jonáš. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **27**, 2296 (1962)
- ²² K. Bowden. *Canad. J. Chem.* **41**, 2781 (1963)
- ²³ M. Charton. *J. Org. Chem.* **26**, 735 (1961)
- ²⁴ O. Exner¹⁵; vgl. l.c.²¹
- ^{25a} C. Eaborn und S. H. Parker. *J. Chem. Soc.* 939 (1954); ^b M. A. Cook, C. Eaborn und D. R. M. Walton. *J. Organometal. Chem.* **24**, 293 (1970)
- ²⁶ R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen und G. T. Davis. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 709 (1963); vgl. l.c.¹⁹
- ^{27a} C. Eaborn. *J. Chem. Soc.* 4858 (1956); ^b J. Nagy und Mitarbb.⁴⁵; ^c A. R. Bassindale, C. Eaborn, D. R. M. Walton und J. J. Young;⁷ ^d A. R. Bassindale, C. Eaborn und D. R. M. Walton. *J. Organometal. Chem.* **21**, 91 (1970); ^e C. G. Pitt. *Ibid.* **23**, C35 (1970); ^f M. A. Cook, C. Eaborn und D. R. M. Walton;^{25b} vgl. auch W. Hanstein, H. J. Berwin und T.G. Traylor. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 829 (1970) und dort zitierte Literatur
- ²⁸ G. P. Schiemenz und G. Stein. *Tetrahedron* **26**, 2007 (1970)
- ²⁹ Vgl. P. K. Korver, K. Spaargaren, P. J. van der Haak und T. J. de Boer. *Org. Magn. Resonance* **2**, 295 (1970)
- ³⁰ W. Adcock, B. F. Hegarty, W. Kitching und A. J. Smith. *J. Organometal. Chem.* **12**, P21 (1968)
- ³¹ Vgl. H. H. Jaffé und M. Orchin.⁹ S. 503
- ³² G. P. Schiemenz. *Spectrochim. Acta* **24A**, 1735 (1968) und l.c.⁶
- ³³ G. P. Schiemenz, *Tetrahedron Letters* 2729 (1964), G. P. Schiemenz und K. Röhlk, *Chem. Ber.* **104**, 1722 (1971)
- ³⁴ L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*, 2. Aufl., S. 64. Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1948) vgl. Y. Vignollet und J. C. Maire. *J. Organometal. Chem.* **17**, P43 (1969)
- ³⁵ Vgl. z. B. G. Köbrich und P. Buck. *Chem. Ber.* **103**, 1412 (1970); P. Buck und G. Köbrich. *Ibid.* **103**, 1420 (1970)
- ³⁶ G. Fraenkel, S. Dayagi und S. Kobayashi. *J. Phys. Chem.* **72**, 953 (1968); vgl. R. Waack und M. A. Doran. *Ibid.* **67**, 148 (1963) und l.c.⁴⁶
- ³⁷ H. Bock und H. Alt. *Angew. Chem.* **79**, 934 (1967)
- ³⁸ J. Hirst und S. J. Una. *J. Chem. Soc.* B646 (1969)
- ³⁹ Vgl. dazu die Abfolge in der 4. Hauptgruppe: G. M. Whitesides, J. G. Selgestad, S. P. Thomas, D. W. Andrews, B. A. Morrison, E. J. Panek und J. San Filippo, Jr., *J. Organometal. Chem.* **22**, 365 (1970)
- ⁴⁰ B. G. Gowenlock und J. Trotman. *J. Chem. Soc.* 1454 (1955)
- ⁴¹ C. G. Swain und E. C. Lupton, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4328 (1968)
- ⁴² Vgl. W. Hanstein, H. J. Berwin und T. G. Traylor. *Ibid.* **92**, 7476 (1970); W. K. Musker und R. L. Scholl. *J. Organometal. Chem.* **27**, 37 (1971) und l.c.²⁷
- ⁴³ Vgl. H. F. Ebel. *Tetrahedron* **21**, 699 (1965); **24**, 459 (1968); H. F. Ebel und R. Schneider. *Angew. Chem.* **77**, 914 (1965); H. F. Ebel, V. Dörr und B. O. Wagner. *Ibid.* **82**, 136 (1970); H. F. Ebel und B. O. Wagner. *Chem. Ber.* **104**, 307, 320 (1971); J. W. Burley und R. N. Young. *Chem. Commun.* 1127 (1969); S. P. Patterman, I. L. Karle und G. D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1150 (1970); G. Häfelinger und A. Streitwieser, Jr., *Chem. Ber.* **101**, 2785 (1968) sowie l.c.⁴⁶
- ⁴⁴ Vgl. J. C. Dearden. *J. Org. Chem.* **29**, 1821 (1964)
- ⁴⁵ J. Nagy, J. Réffy, A. Kuzmann-Borbély und K. Pálossy-Becker. *J. Organometal. Chem.* **7**, 393 (1967)
- ⁴⁶ R. Waack und M. A. Doran. *J. Phys. Chem.* **68**, 1148 (1964)
- ⁴⁷ H. A. Staab. *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 1. Aufl., S. 386. Verlag Chemie, Weinheim (1959)