

JOHANNES DALE

## Spektroskopische Hinweise auf eine Verdrehung der Benzol-Ebene bei *ortho*-ständigen tert.-Butylgruppen

Aus dem Laboratorium der European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 2. November 1960)

Ein Vergleich der UV- und IR-Spektren verschiedener 1.2.4- und 1.3.5-substituierter Benzole zeigt eine Störung des aromatischen Systems, wenn zwei tert.-Butylgruppen in *ortho*-Stellung stehen. *ortho*-ständige Trimethylsilyl-Gruppen verursachen dagegen keine Störung. — Das unbekannte 1.3.5-Tris-trimethylsilyl-benzol ließ sich durch cyclisierende Trimerisierung von Trimethylsilylacetylen an Ziegler-Katalysatoren darstellen.

Vor einiger Zeit wurde in unseren Laboratorien<sup>1)</sup> durch Abbau eines Organokobaltcarbonyl-Komplexes 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol dargestellt. Das Kalottenmodell dieses Moleküls kann wegen der großen Raumbeanspruchung der beiden *ortho*-ständigen tert.-Butylgruppen nur bei einer Verdrehung der aromatischen Kohlenstoffatome aus der Ringebene aufgebaut werden; es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob diese Verzerrung spektroskopisch nachzuweisen ist.

Es ist bekannt<sup>2)</sup>, daß in einigen Paracyclophanen die beiden Benzolringe wannenartig verzerrt sind, wenn die verbindenden Methylenketten zu kurz gewählt werden (z. B. in Di-*p*-xylylen). Dabei treten charakteristische Anomalien in den UV- und IR-Spektren auf: Die Absorptionsbanden im UV verändern ihre Lage, Intensität und Struktur, während im IR-Spektrum neue Banden erscheinen. Diese Anomalien lassen sich nicht ohne weiteres allein der Verzerrung zuschreiben, da auch eine elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden aromatischen Kernen dafür verantwortlich sein könnte; sie scheint aber von untergeordneter Bedeutung zu sein (vgl. COULSON<sup>3)</sup>).

Im Falle von 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol wäre dagegen ein spektraler Effekt einfacher zu deuten. Allerdings kann man kaum erwarten, daß im IR-Spektrum auffallende neue Banden auftreten; bereits das ungestörte Molekül würde eine so niedrige Symmetrie aufweisen, daß sämtliche Schwingungen IR-aktiv sein müßten. In den Paracyclophanen ist die Symmetrie der *para*-substituierten, flachen Benzolkerne noch so hoch (Symmetriezentrum), daß viele Schwingungen IR-inaktiv sind; die Benzolkerne schwingen nämlich praktisch unabhängig vom Rest des Moleküls<sup>4)</sup>, so daß die Auswahlregeln der Pseudosymmetrie des Ringes gehorchen. Bei der Verzerrung geht das Symmetriezentrum verloren, und die verbotenen Banden werden aktiv.

<sup>1)</sup> U. KRÜERKE, C. HOOZAND und W. HÜBEL, Chem. Ber. 94, 2817 [1961], vorstehend.

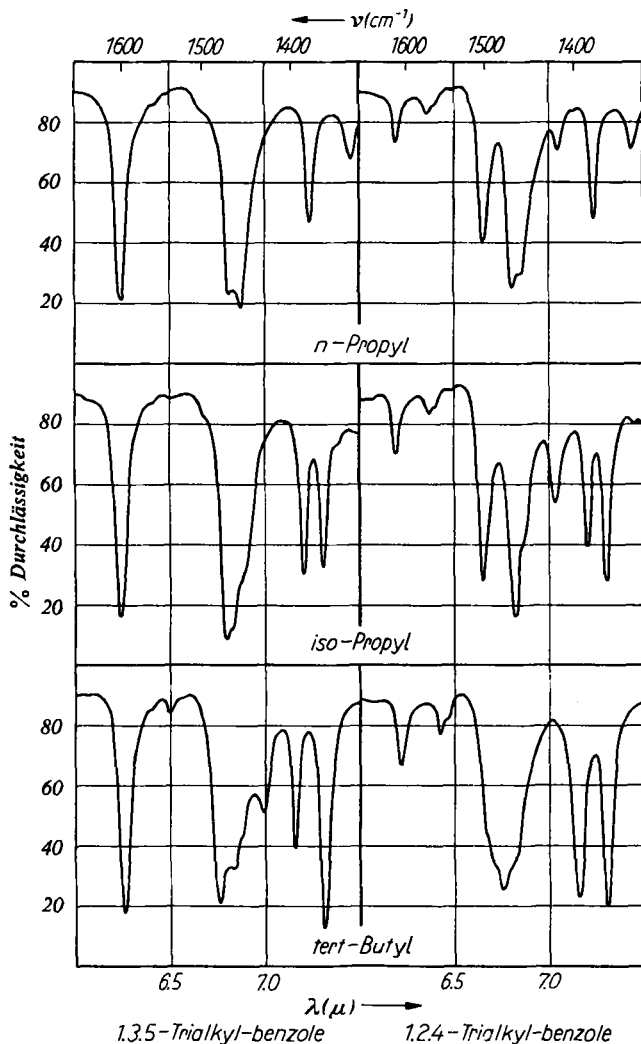
<sup>2)</sup> D. J. CRAM und H. STEINBERG, J. Amer. chem. Soc. 73, 5691 [1951]; D. J. CRAM, N. L. ALLINGER und H. STEINBERG, ebenda 76, 6132 [1954]; D. J. CRAM und M. F. ANTAR, ebenda 80, 3103 [1958].

<sup>3)</sup> C. A. COULSON, in Steric Effects in Conjugated Systems (Chemical Society Symposium, Hull 1958), Butterworth Scientific Publications, London 1958.

<sup>4)</sup> J. DALE, Acta chem. scand. 11, 640 [1957]; J. E. STEWART und M. HELLMANN, J. Res. nat. Bur. Standards 60, 125 [1958].

So sind die neuen Banden bei ca. 6.3 und 8.3  $\mu$  wahrscheinlich mit den ursprünglich nur Raman-aktiven Ringdehnschwingungen bzw. CH-Deformationen in der Ebene identisch. Die neuen Banden bei ca. 10.8 und 11.3  $\mu$  sind wegen ihrer Intensität und Lage sicher den CH-Deformationen aus der Ebene zuzuordnen, von denen es insgesamt vier gibt. Nur eine dieser Normalschwingungen, nämlich diejenige, bei der sämtliche Wasserstoffe in Phase schwingen, kann normalerweise im flachen Molekül Anlaß zur IR-Absorption geben (ca. 12.1  $\mu$ ).

In unserem Falle sollte man im IR höchstens Bandenverschiebungen finden, weil die Störung des aromatischen Systems zu einer Veränderung der Bindungskräfte im Kerngerüst führt. Im UV-Spektrum sollte dagegen eine eventuelle Störung ebenso leicht festzustellen sein wie bei den Paracyclophanen.



Abbild. 1. Ausschnitte aus den IR-Spektren einiger Trialkyl-benzole in Chloroformlösung

Das IR-Spektrum des 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzols zeigt im großen und ganzen ein normales Aussehen; so ist z. B. die für 1.2.4-Substitution charakteristische Bande in Lage (822/cm) und Intensität durchaus normal. Beim näheren Vergleich (bei gleicher Konzentration in Chloroformlösung) mit anderen 1.2.4-Trialkyl-benzolen, die weniger sperrige Substituenten (Isopropyl *n*-Propyl) besitzen, sowie beim Vergleich mit der entsprechenden Reihe von 1.3.5-Trialkyl-benzolen, wo sterische Wechselwirkungen zwischen Substituenten unmöglich sind, zeigen sich jedoch einige Anomalien im Gebiet der Ringdehnschwingungen (Abbild. 1 und Tab. 1).

Tab. 1. Einige IR-Banden von Trialkyl-benzolen (Lagen in  $\text{cm}^{-1}$ , Chloroformlösung)

-benzol	Ringdehnschwingungen Symmetrie in Benzol selber		CH-Spreizschwingungen der Methylgruppe	
	$E_{2g}$	$E_{1u}$	asymm.	symm.
1.3.5-Tri- <i>n</i> -propyl-	1600	1467	1456(+CH <sub>2</sub> )	1381
1.3.5-Tri-isopropyl-	1600	1470	1464 1451	1388 1368
1.3.5-Tri-tert.-butyl-	1595	1462	1480 1453	1397 1366
1.2.4-Tri- <i>n</i> -propyl-	1615 1572	1501 1469	1458(+CH <sub>2</sub> )	1381
1.2.4-Tri-isopropyl-	1615 1570	1501 1467	1467 1458	1388 1370
1.2.4-Tri-tert.-butyl-	1608 1555	— —	1480 —	1397 1368

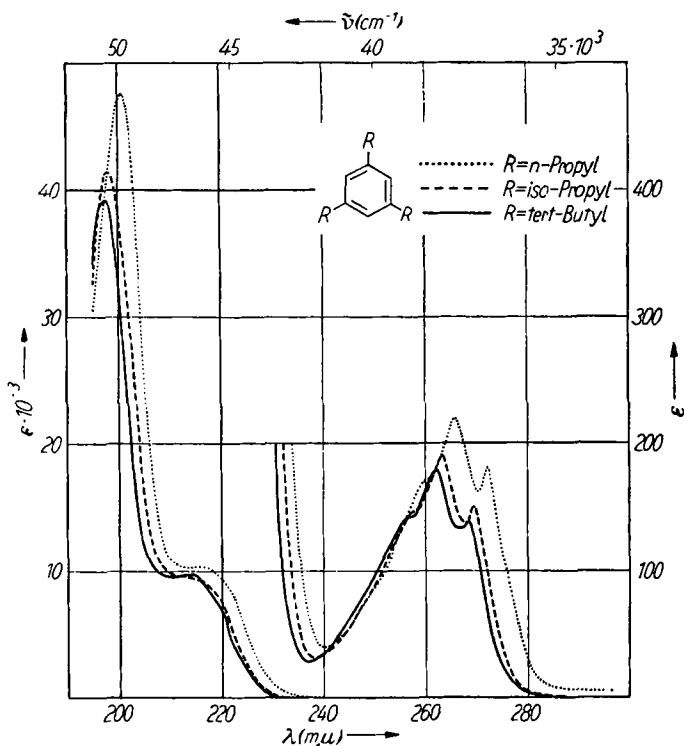
Betrachten wir zuerst die Banden bei ca. 6.2–6.4  $\mu$ , die der Raman-aktiven Schwingung des Benzols bei ca. 1600/cm entsprechen. In den 1.3.5-Trialkyl-benzolen ist diese Schwingung wegen der trigonalen Symmetrie wie in Benzol selbst doppelt entartet und gibt deshalb eine Einzelbande, die bei Substituentenwechsel unverändert bleibt. In den 1.2.4-Trialkyl-benzolen dagegen wird die Entartung aufgehoben, und man beobachtet eine Doppelbande; diese ist im Falle von 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol intensiver und merkbar langwellig verschoben.

Weniger übersichtlich ist das Verhalten der Banden bei 6.6–6.8  $\mu$ , die der doppelt entarteten IR-aktiven Schwingung des Benzols bei 1485/cm entsprechen, denn sie sind teilweise von den Absorptionsbanden der Alkylgruppen überlagert. Die entartete Bande der 1.3.5-Trialkyl-benzole ändert sich nur wenig mit den Substituenten. Das erste Maximum der Doppelbande tritt in den 1.2.4-Tri-*n*-propyl- und -isopropyl-benzolen bei 1501/cm deutlich hervor, ist aber im 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol offenbar so langwellig verschoben, daß es mit den Banden bei ca. 1480/cm verschmilzt. Ein Versuch, in anderen Lösungsmitteln und mit  $\text{CaF}_2$ -Prisma im Perkin-Elmer „Single Beam Double Pass“-Gerät (Modell 112) diese Gesamtbande besser aufzulösen, blieb ohne Erfolg.

Anschließend sei bemerkt, daß die symmetrische CH-Spreizschwingung der Methylgruppe, die in den *n*-Propylderivaten bei 1381/cm absorbiert, charakteristisch aufspaltet, wenn mehr als eine Methylgruppe am selben Kohlenstoffatom ist. Die Lage der Banden ist bei entsprechenden Verbindungen beider Reihen vollkommen gleich, was darauf hindeutet, daß die *ortho*-ständigen tert.-Butylgruppen nicht sehr gestört sind. Eine ähnliche Aufspaltung scheint auch bei der asymmetrischen Spreizschwingung bei ca. 1460/cm aufzutreten, aber diese Banden sind von Ringdehnschwingungsbanden stark überlagert.

Eine merkbare Veränderung im IR-Spektrum von 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol ist also nur an den Dehnschwingungsbanden des Ringes zu erkennen, ein Hinweis auf eine Lockerung der Kohlenstoffbindungen. Um der sterischen Pressung auszuweichen, wird das Ringgerüst offenbar aus seiner ebenen Lage verdrillt, was eine Schwächung der  $\pi$ -Bindungen zur Folge hat.

An den UV-Spektren läßt sich eine Störung des aromatischen Systems viel deutlicher erkennen. Der Typus des UV-Spektrums wird praktisch nur von der Anordnung, nicht aber von der Natur der Alkylgruppen bestimmt (Abbild. 2 und 3 sowie Tab. 2). Eine auffallende Ausnahme bildet das 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol, bei dem der Abfall der Intensität der „verbotenen“ Bande bei 266  $m\mu$  sowie ihr Verlust an Schwingungsstruktur und die etwas erhöhte Intensität der Hauptbande bei 198  $m\mu$  sehr deutlich sind.

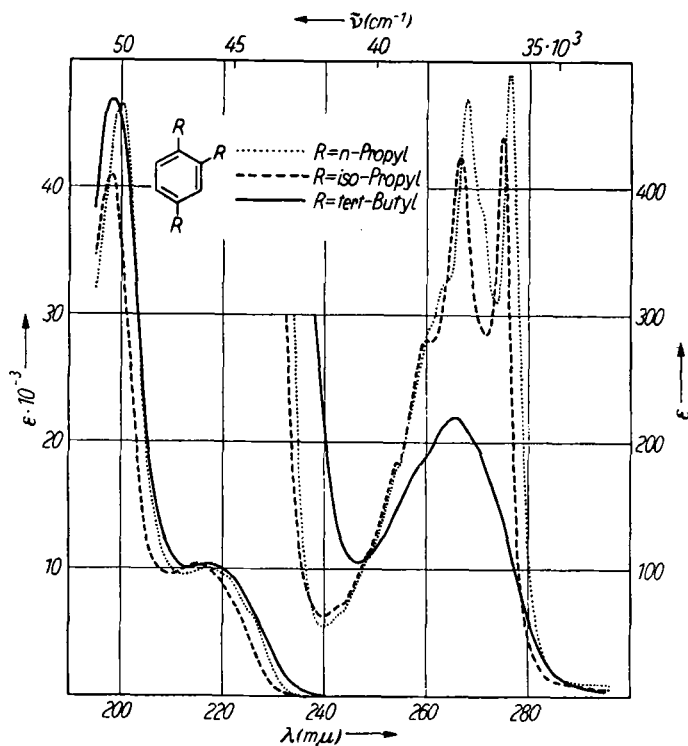


Abbild. 2. UV-Spektren einiger 1.3.5-Trialkyl-benzole in n-Hexanlösung (für die Kurvenschar im rechten Teil gilt der Ordinatenmaßstab am rechten Rand)

Der Verlust an Schwingungsstruktur wird von verschiedenen Autoren sehr oft ohne weiteres mit einer durch sterische Behinderung verursachten Abweichung von der Planarität des Chromophors in Verbindung gesetzt. Eine tiefer gehende Erklärung dürfte in diesem Falle wie folgt sein: Das benzolische Ringsystem ist normalerweise eben, sowohl im Grundzustand als auch im elektronisch angeregten Zustand, zu dem der für die „verbotene“ Bande verantwortliche Übergang stattfindet. Es ist schon

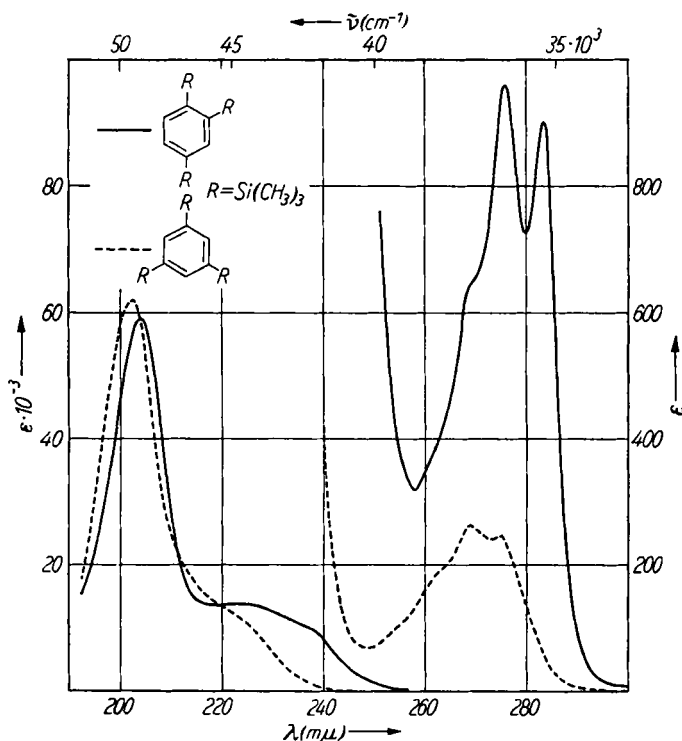
Tab. 2. Wellenlängen (in  $m\mu$ ) und Intensitäten der UV-Maxima von trisubstituierten Benzolen (in Hexan)

-benzol	Symmetrie des entsprechend angeregten Zustandes in Benzol				
		B <sub>2u</sub>	B <sub>1u</sub>	E <sub>1u</sub>	
1.3.5-Tri- <i>n</i> -propyl-	$\lambda$ : 271.5 $\epsilon$ : 180	265.5 220	259 170	217 10300	201 47800
1.3.5-Tri- <i>iso</i> propyl-	$\lambda$ : 269.5 $\epsilon$ : 150	263 190	258 150	216 9500	198 41500
1.3.5-Tri- <i>tert.</i> -butyl-	$\lambda$ : 268.5 $\epsilon$ : 140	262.5 180	257 140	215 9700	197.5 39200
1.3.5-Tris-trimethylsilyl-	$\lambda$ : 275 $\epsilon$ : 240	269 260	262 180	223 12500	202.5 62000
1.2.4-Tri- <i>n</i> -propyl-	$\lambda$ : 276.5 $\epsilon$ : 490	267.5 470	263 320	217 10100	200 46500
1.2.4-Tri- <i>iso</i> propyl-	$\lambda$ : 275 $\epsilon$ : 440	266.5 420	260 280	216 10300	198 41000
1.2.4-Tri- <i>tert.</i> -butyl-	$\lambda$ : $\epsilon$ :	266 220		217 10200	198 46900
1.2.4-Tris-trimethylsilyl-	$\lambda$ : 283.5 $\epsilon$ : 900	276 960	269 650	223 13600	204 58900

Abbild. 3. UV-Spektren einiger 1.2.4-Trialkyl-benzole in *n*-Hexanlösung (für die Kurvenschar im rechten Teil gilt der Ordinatenmaßstab am rechten Rand)

seit langem bekannt<sup>5)</sup>, daß sich bei diesem Übergang (von Symmetrie  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ ) die Bindungsstärken sämtlicher sechs CC-Bindungen gleichmäßig vermindern. Dabei wird nach dem FRANCK-CONDONSchen Prinzip hauptsächlich nur die Atmungsschwingung mitangeregt, wodurch die wohlbekannte regelmäßige Bandenstruktur entsteht. Wenn sich aber das Ringsystem aus der ebenen Lage verdrehen muß, ist nicht zu erwarten, daß sich die Verdrehung in den beiden elektronischen Zuständen auf die Gerüstbindungen in genau der gleichen Weise verteilt; die Elektronenverteilung, und damit der Widerstand gegen Verdrehung, ist ganz sicher verschieden. Dadurch werden nach dem FRANCK-CONDONSchen Prinzip auch Gerüstdeformationschwingungen senkrecht zur Ebene während des Elektronenüberganges mitangeregt, weil sich der Gleichgewichtsabstand jedes Atoms von einer durch den Schwerpunkt gelegten Ebene verändert. Diese Schwingungen haben niedrige Frequenzen und überlagern sich den gleichzeitig angeregten Atmungsfrequenzen, so daß eine verwischte Bande entsteht. Trotz der beobachteten Anomalien ist jedoch das UV-Spektrum, ebenso wie das IR-Spektrum, typisch „aromatisch“ und die Ringverdrehung vermutlich gering.

Eine ähnliche sterische Behinderung wie in 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol könnte man vielleicht auch im 1.2.4-Tris-trimethylsilyl-benzol erwarten, das bei der cyclisierenden



Abbild. 4. UV-Spektren von Tris-trimethylsilyl-benzolen in n-Hexanlösung (für die Kurvenschar im rechten Teil gilt der Ordinatenmaßstab am rechten Rand)

<sup>5)</sup> H. SPONER, G. NORDHEIM, A. L. SKLAR und E. TELLER, J. chem. Physics 7, 207 [1939].

Trimerisierung von Trimethylsilylacetylen in Anwesenheit von Kobaltcarbonyl-Komplexen hergestellt wurde<sup>6)</sup>. Das UV-Spektrum zeigt indessen eine gut ausgebildete, normale Schwingungsstruktur; das aromatische System ist also ungestört (Abbild. 4 und Tab. 2). Man sieht am Kalottenmodell, daß eine orthoständige Anordnung zweier Trimethylsilyl-Gruppen auch ohne Verdrillung des aromatischen Ringes möglich ist. Die erhöhte Intensität gegenüber den 1.2.4-Trialkyl-benzolen ist jedoch erstaunlich, da Trimethylsilyl-benzol (Trimethylphenylsilan) nur wenig stärker absorbiert als tert.-Butylbenzol<sup>7)</sup>. Als Vergleichssubstanz wurde das isomere 1.3.5-Tris-trimethylsilyl-benzol durch cyclisierende Trimerisierung von Trimethylsilylacetylen an Ziegler-Katalysatoren dargestellt. Diese Verbindung verhält sich spektral (Abbild. 4 und Tab. 2) gegenüber den 1.3.5-Trialkyl-benzolen ungefähr wie das 1.2.4-Isomere gegenüber den sterisch unbehinderten 1.2.4-Trialkyl-benzolen; die Intensität der „verbotenen“ Bande ist jedoch weniger erhöht. Außer der starken Absorption des 1.2.4-Tris-trimethylsilyl-benzols im nahen UV ist dieses Isomere auch deshalb bemerkenswert, weil es um 17° höher schmilzt als das 1.3.5-Isomere; unter den bekannten isomeren Trialkyl-benzolen besitzt allgemein das symmetrische Isomere den höchsten Schmelzpunkt. Diese Anomalien dürfen kaum als Hinweise für eine nichtebene Struktur angesehen werden; möglicherweise sind sie auf einen speziellen elektronischen Konjugationseffekt zwischen den Silicium-Atomen in *ortho*- und *para*-Stellung zurückzuführen.

Im Falle der silylsubstituierten Benzole konnten die IR-Spektren für die Diskussion nicht herangezogen werden, da die Lage der Ringdehnschwingungen durch die schweren Silicium-Atome langwellig verschoben wird und die notwendigen „unbehinderten“ Vergleichssubstanzen in den beiden Reihen fehlen.

Diese Untersuchung wurde im Rahmen eines Forschungsprogrammes ausgeführt, das durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Ich danke Herrn Dr. R. H. GILLETTE für die Anregung zu dieser Arbeit, den Herren Dr. C. HOOZAND, Dr. W. HÜBEL und Dr. U. KRÜERKE, Brüssel, sowie dem KONINKLIJKE SHELL-LABORATORIUM, Amsterdam, für die Überlassung von Proben; insbesondere danke ich Herrn Dr. H. VAN LOOY für die Trimerisierungsversuche mit Ziegler-Katalysatoren.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Spektren:** Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät, Modell 21, an 15-proz. Lösungen der Verbindungen in Chloroform gemessen (Schichtdicke 0.105 mm). Die UV-Spektren wurden mit dem Cary-Recording Spectrophotometer, Modell 14, in *n*-Hexan aufgenommen. Unter 220 m $\mu$  wurden 1-mm-Küvetten verwendet, sonst 1-cm-Küvetten.

**Substanzen:** Die Tri-*n*-propyl- und Tri-isopropyl-benzole wurden von B. PAULIS<sup>8)</sup> synthetisiert. 1.3.5-Tri-tert.-butyl-benzol (Sdp.<sub>760</sub> 248°, Schmp. 72.5–73°) wurde nach einer Literaturvorschrift<sup>9)</sup> hergestellt; unvollständige UV-Spektren desselben sind schon publiziert worden<sup>10)</sup>.

6) W. HÜBEL und C. HOOZAND, Chem. Ber. 93, 103 [1960].

7) K. BOWDEN und E. A. BRAUDE, J. chem. Soc. [London] 1952, 1068.

8) J. P. WIBAUT und B. PAULIS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 77, 769 [1958].

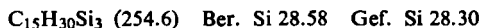
9) P. O. BARTLETT, M. ROHA und R. M. STILES, J. Amer. chem. Soc. 76, 2349 [1954].

10) D. A. MCCAULAY, A. P. LIEN und P. J. LAUNER, J. Amer. chem. Soc. 76, 2354 [1954]; J. BURGERS, M. A. HOEFNAGEL, P. E. VERKADE, H. VISSER und B. M. WEPSTER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 77, 491 [1958].

Über Herstellung des 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzols<sup>1)</sup> (Sdp.<sub>760</sub> 276.5°, Schmp. 49–50°) und des 1.2.4-Tris-trimethylsilyl-benzols<sup>6)</sup> (Sdp.<sub>760</sub> 274°, Schmp. 45°) wurde bereits berichtet.

*Darstellung von 1.3.5-Tris-trimethylsilyl-benzol:* Trimethylsilylacetylen (25 ccm, Sdp. 53.5–54°), dargestellt aus Trimethylchlorsilan und NaCCH in Dioxan, wurde an einem trockenen Katalysator, der aus TiCl<sub>4</sub> und Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bzw. TiCl<sub>3</sub> und Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> hergestellt wurde<sup>11)</sup>, bei 60° trimerisiert. Nach Hydrolyse mit Alkohol und Wasser sowie Extraktion mit Benzol oder Pentan hinterblieb eine sehr kleine Menge eines schwarzen, unlöslichen Polymeren.

Der Extrakt war, vermutlich durch offenkettige Oligomere, rot gefärbt und ergab nach Filtrieren durch Aluminiumoxyd und Nachwaschen mit Pentan ein farbloses Öl in nahezu quantitativer Ausbeute. Es destillierte praktisch vollständig bei 70–80°/0.5 Torr und war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Außer dem 1.3.5-Tris-trimethylsilyl-benzol enthielt das Destillat ungefähr 20% des 1.2.4-Isomeren. Die gaschromatographische Trennung gelang äußerst leicht im Beckman-Megachrom-Apparat, wobei keine weiteren Komponenten gefunden wurden. Eine Trennung beim Destillieren durch gefüllte Kolonnen oder in der Drehbandkolonne war wegen Flutung nicht möglich. Bei sehr sorgfältigem und wiederholtem Destillieren im Claisen-Kolben bei 35 Torr gelang es, ungefähr die Hälfte des Produktes als homogene Fraktion zu erhalten; Sdp.<sub>35</sub> 152–155°,  $n_D^{23}$  1.4859, Schmp. 19 bis 23°. Umkristallisieren aus wenig Methanol in der Kälte ergab glänzende Plättchen, Schmp. 27–28°, Sdp.<sub>760</sub> 243.5°.



Beim Abbau mit der theoretischen Menge Jod in wenig Xylol bei 90° in Anwesenheit von Aluminiumpulver und AlI<sub>3</sub> (welches während der Reaktion erneut zugesetzt werden muß) wurde 1.3.5-Trijod-benzol, Schmp. 182°, in 50-proz. Ausbeute erhalten.

Die IR-Spektren der zwei Tris-trimethylsilyl-benzole (in CCl<sub>4</sub>- und CS<sub>2</sub>-Lösung) zeigen neben vielen gemeinsamen Banden auch einige deutlich unterschiedliche (Kursivdruck):

*1.2.4-Isomeres:* 3068 s, 2960 st, 2900 m, 2493 s, 2106 s, 2013 s, 1930 s, 1876 s, 1811 s, 1786 s, 1730 s, 1645 s, 1570 m, 1516 s, 1450 m, 1409 m, 1351 m, 1311 s, 1264 st, 1249 st, 1148 st, 1097 m, 1069 s, 1048 m, 853 st, 840 st, 822 st, 752 st, 690 st.

*1.3.5-Isomeres:* 3118 s, 3004 m, 2960 st, 2900 m, 2493 s, 2106 s, 2013 s, 1948 s, 1876 s, 1848 s, 1796 s, 1558 m, 1446 m, 1404 m, 1385 m, 1369 m, 1313 m, 1262 st, 1249 st, 1142 st, 861 st, 836 st, 755 st, 688 st.

(st = stark, m = mittelstark, s = schwach)

<sup>11)</sup> L. RODRIGUEZ, J. GABANT und B. HARGITAY, Tetrahedron Letters [London] 17, 7 [1959].