

Kurzmittteilung / Short Communication

¹H-CIDNP bei einer Insertionsreaktion von Dimethylsilylenen

Manfred Lehnig* und Frank Reininghaus

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund,
Otto-Hahn-Straße 8, D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 11. April 1990

Key Words: CIDNP / Singlet silylenes / Radical reaction / Insertion reaction

¹H-CIDNP During an Insertion Reaction of Dimethylsilylenes

During the reaction of photochemically generated silylenes $\text{Me}_2\text{Si}:$ with benzyl bromide, ¹H-CIDNP (chemically induced dynamic nuclear polarization) is observed in the radical ab-

straction-recombination product $\text{PhCH}_2-\text{SiMe}_2\text{Br}$ formed from singlet states of $\text{Me}_2\text{Si}:$.

Das erste isolierte Disilen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2$ wurde als Rekombinationsprodukt zweier Dimesitylsilylene $\text{Me}_2\text{Si}:$ erhalten¹⁾. Seitdem finden Reaktionen von Silylenen zunehmendes Interesse. Der Einschub in die Si-H-Bindung von Silanen verläuft leicht und wird deshalb zum Nachweis von Silylenen benutzt²⁾. Vom Einschub in die C-Halogen-Bindung wird in Einzelbeispielen berichtet; der Reaktionsmechanismus wird kontrovers diskutiert^{3,4)}. Zur näheren Untersuchung dieser Reaktion wurden ¹H-CIDNP-Versuche

durchgeführt. Dazu wurden Lösungen von 1,4-Diphenyl-2,3-cycloocteno-7-silanorbornadien⁵⁾ (1) mit Benzylbromid in $[\text{D}_6]$ Benzol mit dem ungefilterten Licht einer Hg/Xe-Hochdrucklampe im Meßkopf des NMR-Spektrometers bestrahlt⁶⁾.

In Abb. 1 ist ein ¹H-NMR-Spektrum wiedergegeben, das während der Bestrahlung aufgenommen wurde, in Tab. 1 die Zuordnung der Signale. Vor und nach Bestrahlung traten im wiedergegebenen Spektrenbereich keine Signale auf, woraus folgt, daß die beobachteten Signale in Emission oder überhöhter Absorption erscheinen, also CIDNP zeigen. Das Insertionsprodukt $\text{PhCH}_2-\text{SiMe}_2\text{Br}$ weist überhöhte Absorption der Methylen- und der Methylprotonen auf, ebenso die Methylprotonen von SiMe_2Br_2 . Die Methyl- bzw. Methylenprotonen von Toluol und Bibenzyl zeigen dagegen Emission.

Aus den beobachteten Reaktionsprodukten und den ¹H-CIDNP-Effekten wird der in Schema 1 gezeigte Reaktionsmechanismus abgeleitet.

Tab. 1. ¹H-CIDNP während der Reaktion von 1 mit Benzylbromid in $[\text{D}_6]$ Benzol (vgl. Abb. 1)

δ -Werte	Zuordnung	CIDNP ^{a)}
0.46	$\text{PhCH}_2-\text{SiMe}_2\text{Br}$	A
0.73	SiMe_2Br_2	A
2.23	$\text{PhCH}_2-\text{SiMe}_2\text{Br}$	A
2.36	$\text{Ph}-\text{CH}_3$	E
2.88	$\text{PhCH}_2-\text{CH}_2\text{Ph}$	E

a) A: überhöhte Absorption; E: Emission.

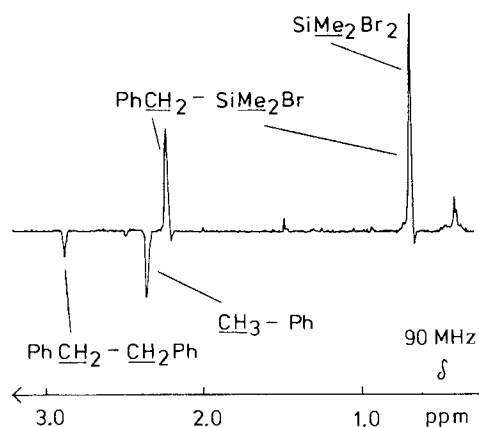
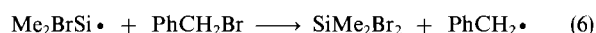
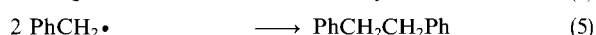
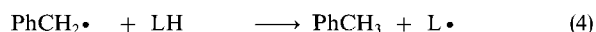
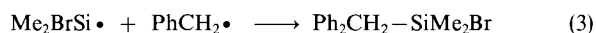
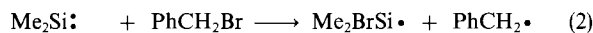
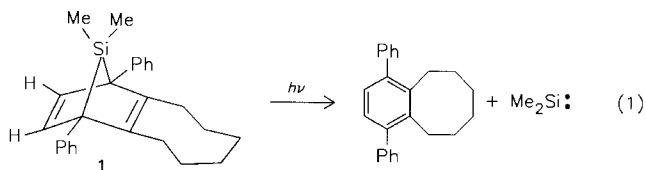


Abb. 1. ¹H-CIDNP während der Reaktion von 1 (0.1 mol/l) mit Benzylbromid (0.3 mol/l) in $[\text{D}_6]$ Benzol (Bestrahlungszeit 2 min; 32 20°C -Pulse)

Schema 1



1 zerfällt gemäß Gl. (1) unter Bildung eines freien Silylens $\text{Me}_2\text{Si}:$. Die Bildung des Insertionsproduktes erfolgt in zwei Schritten gemäß einer radikalischen Abstraktionsreaktion [Gl. (2)] und einer Rekombinationsreaktion [Gl. (3)]. CIDNP-Effekte werden in Radikalpaaren $\text{Me}_2\text{BrSi}\cdot + \cdot\text{CH}_2\text{Ph}$ aufgebaut. Aus den Phasen der beobachteten Kernpolarisationen folgt mit der 1. Kapteinschen Regel⁹⁾, daß das Silylen aus einem Singulettzustand reagiert. Dazu

wird angenommen, daß $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_2\text{Br}$ und SiMe_2Br_2 durch Rekombination von Benzylradikalen mit $\text{Me}_2\text{BrSi}\cdot$ oder durch Substitution von $\text{Me}_2\text{BrSi}\cdot$ durch Benzylbromid im Lösungsmittelkäfing gebildet werden^{15,16}), während Toluol und Bibenzyl durch Reaktion von frei diffundierenden Benzylradikalen mit dem Lösungsmittel LH oder mit sich selbst entstehen.

Die ¹H-CIDNP-Effekte bei der Insertion von Silylenen in die C-Br-Bindung von Benzylbromid sind die Folge einer zweistufigen radikalischen Abstraktions-Rekombinationsreaktion. Sie beweisen das Auftreten freier Silylene beim photochemischen Zerfall von **1** und zeigen, daß die Silylene aus Singulettzuständen reagieren. Daraus folgt, daß die CIDNP-Methode zum Nachweis freier Silylene allgemein und zur Bestimmung ihrer Multiplizität in besonderen mit Erfolg eingesetzt werden kann.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. W. P. Neumann für Diskussionen und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

1 wurde nach Literaturangaben dargestellt⁹). Die CIDNP-Experimente wurden mit einem FT-NMR-Spektrometer (Bruker HFX 90) durchgeführt. Das Licht einer Lampe vom Typ Hanovia 977 B-1 wurde mittels eines Lichtleiters in den nachweisempfindlichen Teil des Spektrometers geleitet^{6,7}). Die Reaktionsprodukte gemäß Gl. (3)–(6), SiMe_2Br_2 , Toluol und Bibenzyl, wurden durch Vergleich der NMR-Daten von authentischem Material identifiziert, das gemäß Gl. (3) gebildete Einschubprodukt $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_2\text{Br}$ aus dem Reaktionsgemisch nach Abdestillieren des Lösungsmittels mittels GC/MS-Kopplung. – MS (70 eV): m/z (%) = 228/230 (26) [M^+], 213/215 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 149 (8) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 137/139 (100) [$\text{M}^+ - \text{Benzol}$], 133 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3, \text{Br}$], 91 (30) [Benzol]. – $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_2\text{Br}$ wurde außerdem durch Vergleich des Massenspektrums seines Hydrolyseprodukts $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ mit Literaturdaten⁸) charakterisiert. Die vier Produkte werden im molaren Verhältnis von 100 ($\text{PhCH}_2\text{-Si}$

Me_2Br):50 (SiMe_2Br_2):30 (Toluol):25 (Bibenzyl) gebildet (NMR, nach Zerfall von 30% der Silylenquelle **1**). Außerdem wurde Diphenylmethan gefunden (GC/MS). Das sonst nicht weiter analysierte ESR-Spektrum des kurzlebigen Radikals $\text{Me}_2\text{BrSi}\cdot$ ($g = 2.0020$) wurde während Bestrahlung von Di-*tert*-butylperoxid mit Me_2SiHBr im Hohlraum des ESR-Spektrometers (Varian E-109 E) in Toluol bei -100°C beobachtet. Zum Versuchsaufbau siehe Lit.¹⁴).

CAS-Registry-Nummern

1: 86840-61-1 / Me_2Si : 6376-86-9 / PhCH_2Br : 100-39-0 / $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_2\text{Br}$: 127618-86-4

- ¹) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **214** (1981) 1343.
- ²) P. S. Skell, E. J. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1442.
- ³) T. J. Barton, W. F. Gouré, J. L. Witiak, W. D. Wulff, *J. Organomet. Chem.* **225** (1982) 87.
- ⁴) M. Ishikawa, K.-I. Nakagawa, S. Katayama, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **216** (1981) C48.
- ⁵) H. Appler, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **314** (1986) 247.
- ⁶) M. Lehnig, *Chem. Phys.* **8** (1975) 419.
- ⁷) M. Lehnig, *Chem. Phys.* **54** (1981) 323.
- ⁸) D. Wrobel, U. Wannagat, U. Harder, *Monatsh. Chem.* **113** (1982) 381.
- ⁹) R. Kaptein, *J. Chem. Soc. D*, **1971**, 732. Folgende ESR-Parameter gehen in die 1. Kapteinsche Regel ein: $g(\text{PhCH}_2\cdot) = 2.0026^{10}$, $g(\text{Me}_2\text{BrSi}\cdot) = 2.0020$, $a_{\text{H}}(\text{CH}_2) < 0^{10}$, $a_{\text{H}}(\text{CH}_3) > 0^{11,12}$.
- ¹⁰) A. Berndt in *Magnetische Eigenschaften freier Radikale* (H. Fischer, Ed.), Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe II, Band 17, Teilband c, S. 8, Springer-Verlag Berlin 1987.
- ¹¹) M. Lehnig in *Magnetische Eigenschaften freier Radikale* (H. Fischer, Ed.), Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe II, Band 17, Teilband f, S. 5, Springer-Verlag Berlin 1988.
- ¹²) Das Vorzeichen von $a_{\text{H}}(\text{Me}_2\text{SiBr}\cdot)$ ist nicht bekannt. Ein positives Vorzeichen wird angenommen, wie bei $a_{\text{H}}(\text{Me}_3\text{C}\cdot)$, $a_{\text{H}}(\text{Me}_3\text{Ge}\cdot)$ und $a_{\text{H}}(\text{Me}_3\text{Sn}\cdot)$ ^{6,10,14}.
- ¹³) J. Köcher, M. Lehnig, *Organometallics* **3** (1984) 937.
- ¹⁴) M. Lehnig, K. Dören, *J. Organomet. Chem.* **210** (1981) 331.
- ¹⁵) C. Grugel, M. Lehnig, W. P. Neumann, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 273.
- ¹⁶) R. Kaptein, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6262.

[135/90]

Dieses Heft wurde am 3. September 1990 ausgegeben.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1990 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Heinrich Nöth, München (Teil A), Prof. Dr. Henning Hopf, Braunschweig (Teil B). Redaktion: Dr. Robert Temme, Weinheim. VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 101161, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber, Redaktion und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung. – This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editors and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee Lists« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Satz und Druck: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.

Printed on acid-free paper / Gedruckt auf säurefreiem Papier