

14 π -ELEKTRONENSYSTEME MIT FÜNFBINDIGEM SILICIUM

PETER JUTZI

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 3. Dezember 1969)

SUMMARY

Metalation of derivatives from 9,10-dihydro-9-sila-anthracene yields organolithium compounds, from which after cation complexation with THF or DME solvent-separated ion pairs can be isolated with five- or six-valent silicon of coordination number four. The ^1H NMR, IR and visible absorption spectra of these compounds are discussed with respect to the possible aromatic character of these anionic 14 π -electron systems and with respect to the special bonding properties on silicon.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Metallierung von Derivaten des 9,10-Dihydro-9-sila-anthracens lassen sich nach Solvatisierung des Kations mit DMA $\ddot{\text{A}}$ oder THF Solvens-getrennte Ionenpaare isolieren, bei denen im Anion fünf- bzw. sechsbindiges Silicium mit der Koordinationszahl vier vorliegt. Die ^1H -NMR-, IR- und Absorptionsspektren der Verbindungen werden im Hinblick auf einen möglichen aromatischen Charakter dieser anionischen 14 π -Elektronensysteme und die besonderen Bindungsverhältnisse am Silicium diskutiert.

EINLEITUNG

Das Konzept der ($p-d$) π -Wechselwirkung ist in der Chemie von Elementen der dritten und höherer Perioden eine nützliche Arbeitshypothese. In der siliciumorganischen Chemie lassen sich damit sowohl die Verstärkung von Bindungen zu Elementen mit freien Elektronenpaaren¹, die Stabilisierung von α -ständigen Carbanionen² als auch π -Rückbindungseffekte in Silicium-substituierten π -Systemen³ erklären.

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang cyclische Verbindungen, bei denen eine ($C_{2p} \rightarrow Si_{3d}$) π -Bindung einen Teil eines mesomeriestabilisierten, der Hückel-Regel entsprechenden π -Systems darstellt und das Silicium demzufolge fünfbindig mit der Koordinationszahl vier vorliegt. Analoge Verbindungen sind in der Chemie des Phosphors und des Schwefels in Form der "nichtklassischen" Phosphabenzol- bzw. Thiabenzolderivate^{4,5} bereits bekannt. Die besonderen Bindungsverhältnisse in diesen Heterocyclen gaben Anlass zu mehreren theoretischen

Untersuchungen, die zu unterschiedlichen Ergebnissen über den aromatischen Charakter dieser Heterocyklen führten⁶.

Isoelektronisch zum nichtklassischen Phosphabenzol (A) sind die anionischen siliciumhaltigen Heterocyklen vom Typ (B).

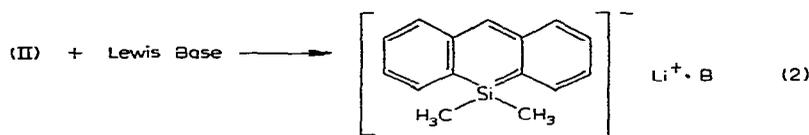
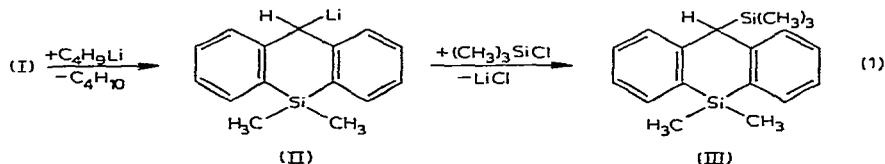


Über die Synthese und spektroskopische Charakterisierung von $[b,e]$ -dibenzosubstituierten Derivaten dieser Verbindungsklasse wird im folgenden berichtet.

ERGEBNISSE

Darstellungsmethoden

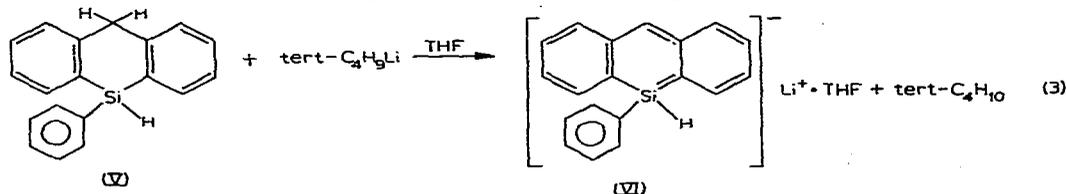
Umsetzung von 9,9-Dimethyl-9,10-dihydro-9-sila-anthracen (I) mit äquivalenten Mengen Butyllithium in Pentan führt in quantitativer Reaktion zu gelbgefärbten Organolithiumverbindung (II), welche mit Trimethylchlorosilan zum entsprechenden Substitutionsprodukt (III) umgesetzt werden kann⁷.

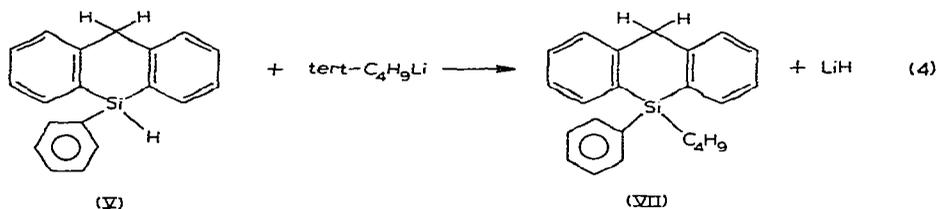


(IV) (B = THF, DMÄ)

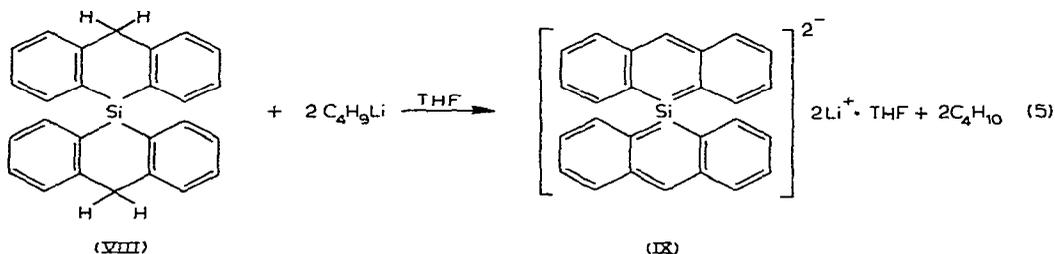
Nach Zugabe stöchiometrischer Mengen an Lewis-Base (THF, DMÄ) lassen sich die Lithiumsalze (IV) als tiefrot gefärbte, äusserst luft- und feuchtigkeitsempfindliche, kristalline Substanzen isolieren.

Aus dem Silan (V)⁷ entsteht mit tert-Butyllithium in THF nach Gl. (3) fast quantitativ (VI); die nach Gl. (4) mögliche Nebenreaktion, verbunden mit einer Isomerisierung der tert-Butylgruppierung, wird unter der gegebenen Versuchsbedingungen nur zu etwa 10% beobachtet, wie aus ¹H-NMR-spektroskopischen Daten hervorgeht, die nach Hydrolyse der Reaktionslösung erhalten wurden.

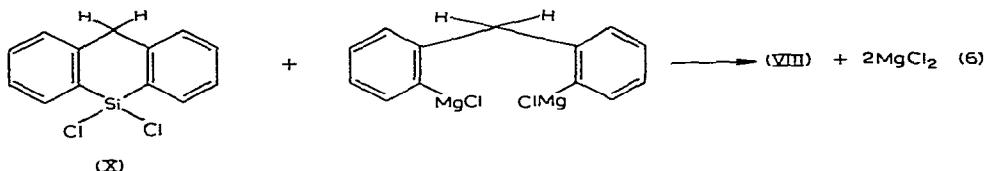




Das Dianion (IX) lässt sich durch Metallierung der Spiroverbindung (VIII) mit 2 Äquivalenten Lithiumbutyl in THF nach Gl. (5) herstellen:



Man erhält (VIII) in geringer Ausbeute bei der Umsetzung von 9,9-Dichlor-9,10-dihydro-9-sila-anthracen mit einem Digrignard aus *o,o'*-Dichlordiphenylmethan nach Gl. (6)⁸



Bei den isolierten Lithiumsalzen lassen sich die koordinierten Basenmoleküle selbst durch mehrstündiges Behandeln am Hochvakuum nicht mehr entfernen. (IV), (VI) und (IX) sind unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln, gut löslich in Benzol, THF und DMÄ; in protischen Solvenzien und Chlorkohlenwasserstoffen tritt momentane quantitative Zersetzung ein. Selbst unter Lichtausschluss lässt sich eine langsame, oberflächliche Zersetzung der rot gefärbten Verbindungen nicht vermeiden. Unter schonenden Bedingungen führt die Hydrolyse von (IV), (VI) und (IX) fast quantitativ zu den Ausgangssubstanzen (I), (V) und (VIII).

Spektroskopische Untersuchungen

Die aufgeführten Verbindungen wurden ausnahmslos ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Des weiteren wurden IR- und Elektronenanregungsspektren vermessen, wenn die angewandte Methode eine besondere Aussagekraft erwarten liess.

(a). ¹H-NMR-Spektren. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Protonenresonanzspektren beweisen nicht nur den strukturellen Aufbau dieser Verbindungen, sondern zeigen auch einige Besonderheiten, auf die im folgenden hingewiesen wird.

Die Resonanzsignale für die Protonen am Kohlenstoffatom in 10-Stellung sind in den Anionen (IV), (VI) und (IX), verglichen mit ihrer Lage in den entsprechenden neutralen Ausgangssubstanzen (I), (V) und (VIII), zu wesentlich tieferen Feld-

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN (I), (IV), (V), (VIII) UND (IX) IN ca. 20%IGEN LÖSUNGEN
Chemische Verschiebungen in ppm von i-TMS zu niederen Feldstärken.

Verb.	Base	Lösungsm.	Aromaten Multipllett	C ₁₀ -H	Si-H	Si(CH ₃) ₂	Base Protonen		Base/Li ⁺
							α- bzw. CH ₂ - Protonen	β- bzw. CH ₃ - Protonen	
(I)	THF	C ₆ D ₆	7.37-7.07	3.98		0.36	3.58	1.52	
	DMÄ	C ₆ D ₆	7.37-7.07	3.98		0.36	3.35	3.17	
	DMÄ	THF	7.41-7.14	4.08		0.41	3.40	3.22	
(IV)	THF	THF	7.32-5.75	4.61		0.15			
	THF	C ₆ D ₆	7.32-6.34	4.76		0.50	3.22	1.35	3/1
	DMÄ	C ₆ D ₆	7.62-6.23	5.00		0.51	2.83	2.72	1.9/1
	DMÄ	THF	7.25-5.50	4.36		0.15			
(V)	THF	C ₆ D ₆	7.40-6.98	3.98	5.57		3.58	1.50	
(VI)	THF	C ₆ D ₆	7.62-6.22	5.02	>6.22		3.22	1.42	3.5/1
(VIII)	THF	C ₆ D ₆	7.25-6.82	4.13			3.58	1.53	
(IX)	THF	C ₆ D ₆	7.30-6.17	4.99			3.20	1.43	3.2/1

stärken verschoben. Ein möglicher Carbanionencharakter von C₁₀ und die damit verbundene höhere Elektronendichte liesse eher eine Verschiebung zu höheren Feldstärken erwarten. Auch für das siliciumständige Proton in (VI) tritt Resonanz bei merklich tieferen Feldstärken ein [bereits im Aromatenbereich; Flächenverhältnis (aromat. H + SiH)/C₁₀H = 15/1], verglichen mit der Lage des Signals in (V). Des weiteren fällt auf, dass die Resonanzsignale der am Lithium-Kation koordinierten Basenmoleküle merklich zu höheren Feldstärken verschoben sind im Vergleich zu ihrer Lage in den nicht komplexierten Basen. Bedingt durch die Koordination des Sauerstoffs und die damit verbundene geringere Abschirmung der betrachteten Protonen wäre eher der gegenläufige Effekt zu erwarten, wie man ihn beispielsweise im ¹H-NMR-Spektrum des Lithiumbutyl-Äther-Komplexes beobachtet⁹.

(b). *IR-Spektren.* Für die Diskussion der Bindungsverhältnisse speziell am Silicium-Atom ist die Lage der SiH-Valenzschwingung in den Verbindungen (V) und (VI) von Bedeutung. Um intermolekulare Wechselwirkungen möglichst auszuschliessen, wurden beide Substanzen gelöst in Tetrahydrofuran vermessen. Nach Untersuchungen von Bürger¹⁰ ist $\nu(\text{Si-H})$ nahezu lösungsmittelunabhängig. Man beobachtet die Si-H-Valenzschwingung in (V) bei 2110 cm⁻¹, in (VI) bei 2010 cm⁻¹. Der in (VI) gefundene Wert stellt für $\nu(\text{Si-H})$ einen vorläufigen längstwelligen Grenzwert dar. Die längerwellige Verschiebung um 100 cm⁻¹ spricht für eine vergleichsweise höhere Elektronendichte im Anion (VI). Unter Anwendung der von Bürger¹⁰ aufgestellten Korrelation von $\nu(\text{Si-H})$ zu $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$ lässt sich die Kopplungskonstante $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$ für (V) zu etwa 180 Hz, für (VI) zu etwa 145 Hz extrapolieren.

(c). *Elektronen-Anregungsspektren.* In Fig. 1 sind die in THF bei Raumtemperatur vermessenen Absorptionsspektren der Verbindungen (IV) und (IX) abgebildet. Aufgrund der besonders in verdünnten Lösungen extremen Empfindlichkeit von (IX) ist nicht auszuschliessen, dass dem Spektrum von (IX) dasjenige des Monoanions der Spiroverbindung in geringem Ausmass überlagert ist. Das Dianion (IX)

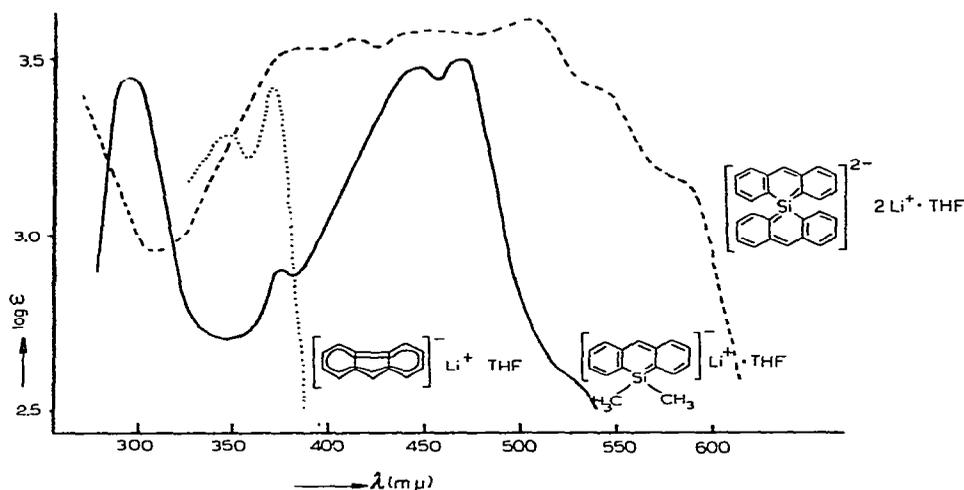


Fig. 1. Absorptionsspektren von Fluorenyllithium (X), (VI) und (IX), vermessen bei 25° in Tetrahydrofuran; die Höhe von (X) ist willkürlich gewählt.

(λ_{\max} 512 m μ) besitzt zwei orthogonale chromophore Systeme, wenn man eine tetraedrische Anordnung am Silicium voraussetzt. Eine merkliche Resonanz dieser Chromophore über *d*-Orbitale des Siliciums kann aufgrund der im Vergleich zum Monoanion (VI) (λ_{\max} 470 m μ) geringen bathochromen Verschiebung von 42 m μ ausgeschlossen werden.

Bei der längstwelligsten Absorption in konjugierten anionischen bzw. kationischen Systemen handelt es sich gewöhnlich um einen π - π^* -Übergang, wobei Verbindungen mit ähnlich aufgebauten π -Systemen sich in der Lage der Absorptionsmaxima nur geringfügig unterscheiden¹¹. Ein zu (VI) ähnliches anionisches 14 π -Elektronensystem liegt im Fluorenyllithium (X) vor. Vergleicht man die Lage der längstwelligsten Absorptionsmaxima dieser beiden Systeme [(X): λ_{\max} 373 m μ ¹², (VI): λ_{\max} 470 m μ], so fällt die Rotverschiebung im Spektrum von (VI) auf (siehe Fig. 1). Unter den gegebenen Bedingungen (gleiches Lösungsmittel, gleiche Temperatur und identisches Kation) liegen beide Systeme als lösungsmittelstabilisierte Ionenpaare vor und können somit spektroskopisch verglichen werden.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Bei den erstmals dargestellten Verbindungen (IV) und (VI) handelt es sich um solvensgetrennte Ionenpaare, bei denen im Anion eine >Si=C< -Gruppierung und somit fünfbindiges Silicium mit der Koordinationszahl vier vorliegt. Die ($C_{2p} \rightarrow Si_{3d}$)- π -Bindung findet in den IR- und kernresonanzspektroskopischen Befunden ihren Ausdruck. So ist die Lage der SiH-Valenzschwingung in Verb. (VI) extrem langwellig verschoben, was für eine durch den postulierten Bindungstyp geforderte erhöhte Elektronendichte am Silicium spricht. Die synthetisierten Verbindungen entsprechen als 14 π -Elektronensysteme der Hückel-Regel. Auf einen möglicherweise aromatischen Charakter kann man aus den ¹H-NMR-Spektren der Verb. (IV), (VI) und (IX) schließen. So lässt sich die paramagnetische Verschiebung sowohl des siliciumständigen Protons in (VI) als auch der Protonen am Kohlenstoffatom 10 in (IV), (VI) und

(IX) durch einen Ringstrom in diesen heterocyclischen Anionen erklären. Die hierfür notwendige annähernd planare Anordnung des π -Systems kann in Analogie zum Fluorenyl-Anion¹³ und zum isoelektronischen neutralen nichtklassischen Phosphabenzol¹⁴ angenommen werden. Auch die diamagnetische Verschiebung der Protonen der koordinierten Lewis-Basen steht im Einklang mit einem Ringstrom, wenn man die Annahme macht, dass wie bei den Fluorenyllithium-Salzen^{12,13} das Lithium-Kation zentral über der Ebene des Anions angeordnet ist. Demzufolge befinden sich die koordinierten Basenmoleküle in einem durch den Ringstrom induzierten Magnetfeld, welches dem angelegten Feld entgegengerichtet ist und somit eine stärkere Abschirmung für die Protonen der Basenmoleküle bewirkt. Da sich die beobachteten kernresonanzspektroskopischen Befunde allerdings auch befriedigend durch Anisotropieeffekte erklären lassen, ist keine eindeutige Aussage über den aromatischen Charakter dieser Heterocyclen möglich.

Spezifische Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittelmolekülen und dem Kation sind für die Verschiebung der Absorptionsmaxima von anionischen π -Systemen verantwortlich¹². Während beim gelb gefärbten (II) lösungsmittelfreie Kontaktionenpaare vorliegen, handelt es sich beim tiefrot gefärbten (IV) wie auch bei (VI) und (IX) um lösungsmittelgetrennte Ionenpaare, bei denen der π - π^* -Übergang durch die Solvatisierung und die im Vergleich zu (II) veränderte Lage des Kations erleichtert wird. Die beim Vergleich der Ionenpaare (X) und (IV) zu beobachtende bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums kann unter anderem ihre Ursache in der im Vergleich zum Kohlenstoff geringeren Elektronegativität des Siliciums haben.

Auch im bisher unbekanntem Dianion der Spiroverbindung (IX) lassen sich die kernresonanzspektroskopischen Befunde mit Ringströmen oder Anisotropieeffekten in den orthogonalen 14π -Elektronensystemen erklären. Das zentrale Siliciumatom liegt demzufolge sechsbändig mit der Koordinationszahl vier vor. Das Elektronenanregungsspektrum erlaubt den Schluss, dass zwischen beiden π -Systemen keine merkliche Resonanz auftritt und die im Vergleich zu (IV) vorhandene Rotverschiebung als Substituenteneffekt zu deuten ist.

Mit den Substanzen (IV), (VI) und (IX) konnten die ersten Vertreter einer neuen Verbindungsklasse synthetisiert werden, die im Rahmen der Diskussion über *d*-Orbitaleffekte am Silicium von Interesse ist und zu weiteren Untersuchungen Anlass gibt.

EXPERIMENTELLES

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Argon-Schutzgasatmosphäre und mit Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

¹H-NMR-Spektren wurden an einem Varian A 60 (60 MHz)-Kernresonanzspektrometer, IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 337 und Elektronenanregungsspektren an einem Beckman DB-G Photometer vermessen. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der isolierten Lithiumverbindungen ergaben die C,H-Analysen nur angenäherte Werte; die Strukturen der Verbindungen können durch die spektroskopischen Messungen wie auch durch die chemischen Reaktionen als gesichert angesehen werden.

Darstellung von (IV), (VI) und (IX)

Verb. (IV). Zu einer Lösung von 2.51 g (I) (11.2 mMol) in 20 ml Hexan tropft man unter Eiskühlung und magnetischem Rühren die äquimolare Menge einer Butyllithium/Hexan-Lösung, wobei Gelbfärbung auftritt. Man erwärmt noch 1 Std. unter Rückfluss, bevor man 3.1 ml DMÄ (30 mMol) bzw. 4.5 ml THF (50 mMol) zutropft. Dabei färbt sich die Lösung tiefrot; ein kristalliner, roter Niederschlag [(IV); ~ 2.0 g] fällt aus, der abgefrittet, mit Hexan gewaschen und bei Raumtemperatur am Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Verb. (VI). Zu einer auf -78° gekühlten Lösung von 1.01 g (V) (3.8 mMol) in 20 ml THF tropft man innerhalb von 5 Min die äquimolare Menge einer tert-Butyllithium/Hexan-Lösung, wobei eine tiefrote Färbung auftritt. Nach einer halben Stunde lässt man auftauen und gibt 100 ml Hexan zu, wonach (VI) in Form eines roten Niederschlages (0.8 g) ausfällt, abgefrittet, mit Hexan gewaschen und am Vakuum getrocknet wird.

Verb. (IX). Zu einer Lösung von 520 mg (VIII) (1.8 mMol) in 20 ml THF tropft man unter Eiskühlung die äquimolare Menge einer Butyllithium/Hexan-Lösung (Rotfärbung), rührt eine halbe Stunde bei 50° und zieht anschliessend das Lösungsmittel am Vakuum ab. Der Rückstand wird in Hexan/THF (10/1) suspendiert und eine halbe Stunde gerührt, wonach das in kristalliner Form ausgefallene (IX) abgefrittet (330 mg) und am Vakuum getrocknet wird.

DANK

Herrn Prof. Dr. M. Schmidt möchte ich für die grosszügige Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung danken.

LITERATUR

- 1 E. A. V. EBSWORTH, *Chem. Commun.*, (1966) 530.
- 2 H. SCHMIDBAUR UND W. MALISCH, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 329.
- 3 H. BOCK UND H. SEIDL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5694.
- 4 G. MÄRKL, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 168, 1121.
- 5 M. POLK, M. SISKIN UND CH. C. PRICE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1206.
- 6 G. MÄRKL UND A. MERZ, *Tetrahedron Lett.*, 32 (1968) 3611, dort weitere Zitate.
- 7 P. JUTZI, *Z. Naturforsch.*, 24b (1969) 354.
- 8 P. JUTZI, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 9 Z. K. CHEEMA, G. W. GIBSON UND J. F. EASTHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3517.
- 10 H. BÜRGER UND W. KILIAN, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 303.
- 11 N. H. VELTHORST UND G. J. HOUTINK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4529.
- 12 T. E. HOGEN-ESCH UND J. SMID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 307.
- 13 J. A. DIXON, P. A. GWINNER UND D. C. LINI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1379.
- 14 J. C. J. BART UND J. J. DALY, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 843.