

BIS[(TRIMETHYLSILYL)BENZOL]CHROM(0): SYNTHESE, EIGENSCHAFTEN UND ELEKTRONENAUSTAUSCH MIT SEINEM RADIKALKATION

CH. ELSCHENBROICH

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel (Schweiz)

(Eingegangen den 12. Dezember 1969)

SUMMARY

By means of reacting bis(lithiobenzene)chromium with trimethylchlorosilane, bis[(trimethylsilyl)benzene]chromium could be prepared. The discussion of the properties of this compound considers especially the desilylation reaction and the influence of electron exchange between the neutral compound and the corresponding radical cation on the ^1H NMR spectrum.

ZUSAMMENFASSUNG

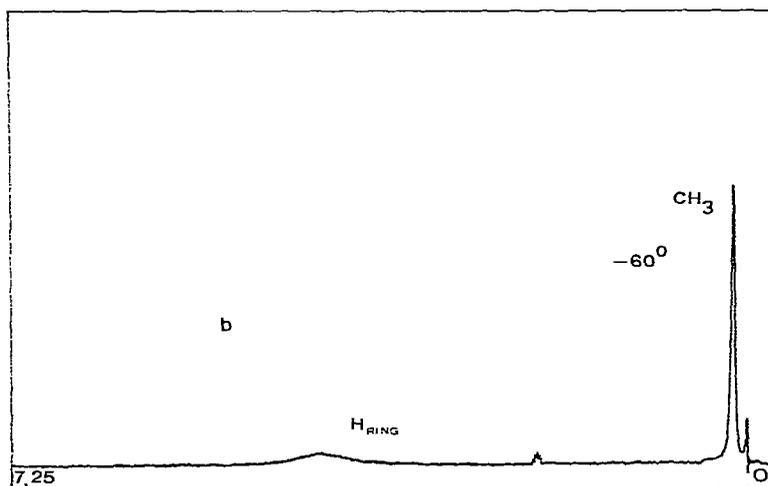
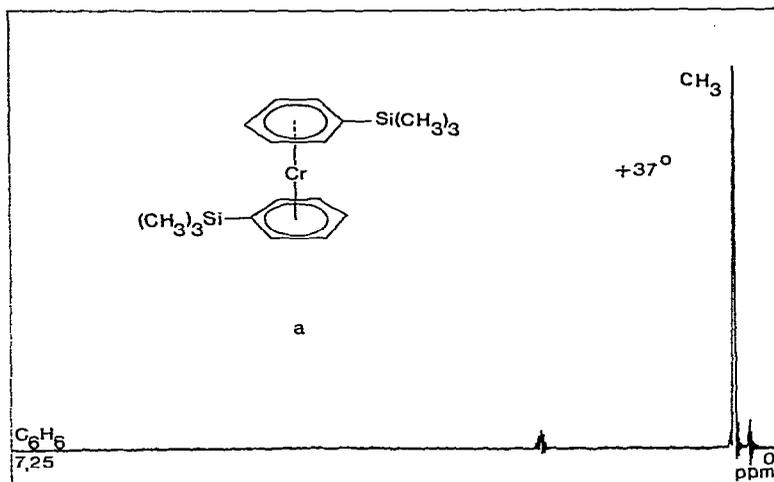
Durch Umsetzung von Bis(lithiobenzol)chrom mit Trimethylchlorsilan gelang die Darstellung von Bis[(trimethylsilyl)benzol]chrom(0). Die Diskussion der Eigenschaften dieser Verbindung berücksichtigt insbesondere die Desilylierungsreaktion sowie den Einfluss des Elektronenaustausches zwischen Neutralverbindung und Komplexkation auf das ^1H -NMR Spektrum.

EINLEITUNG

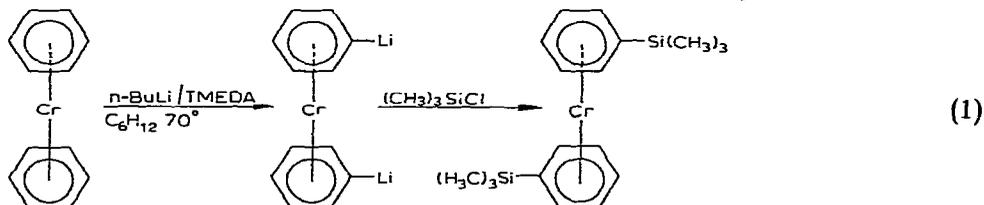
Vom Dibenzolchrom sind bisher nur Derivate bekannt geworden, in denen die funktionelle Gruppe über eine C-C Bindung mit dem π -gebundenen Sechsring verknüpft ist¹. Da aber gerade zum aromatischen System α -ständige Heteroatome interessante Vergleiche der chemischen Reaktivität und der spektroskopischen Eigenschaften zulassen sollten und ausserdem die Beeinflussung α -ständiger Zentren durch das, an ein aromatisches System koordinierte Übergangsmetall derzeit Gegenstand lebhafter Diskussion ist^{2,3}, versuchten wir zunächst die Einführung der Trimethylsilylgruppe.

ERGEBNISSE

Mit *n*-Butyllithium/*N,N,N',N'*-Tetramethyläthylendiamin-Komplex (*n*-BuLi/TMEDA) in Cyclohexan metallisiertes⁴ Dibenzolchrom reagiert mit Trimethylchlorosilan bei Raumtemperatur glatt zu den entsprechenden Trimethylsilylderivaten. Versucht man jedoch, das Reaktionsprodukt, wie üblich, durch Oxydation zum



wasserlöslichen, trimethylsilylsubstituierten Dibenzolchromkation und anschließende Rückreduktion zur benzollöslichen Neutralverbindung zu reinigen, so wird lediglich unsubstituiertes, massenspektroskopisch reines Dibenzolchrom erhalten. Dieser erste Hinweis auf die, zumindest auf der Stufe des Kations, grosse solvolytische



Empfindlichkeit der Aryl-Si-Bindung liess lediglich die Isolierung durch fraktionierte Sublimation, unter Umgehung der Kationstufe, aussichtsreich erscheinen. Auf diese Weise wird nach (1) Bis[(trimethylsilyl)benzol]chrom(0) in Form von honigbraunen,

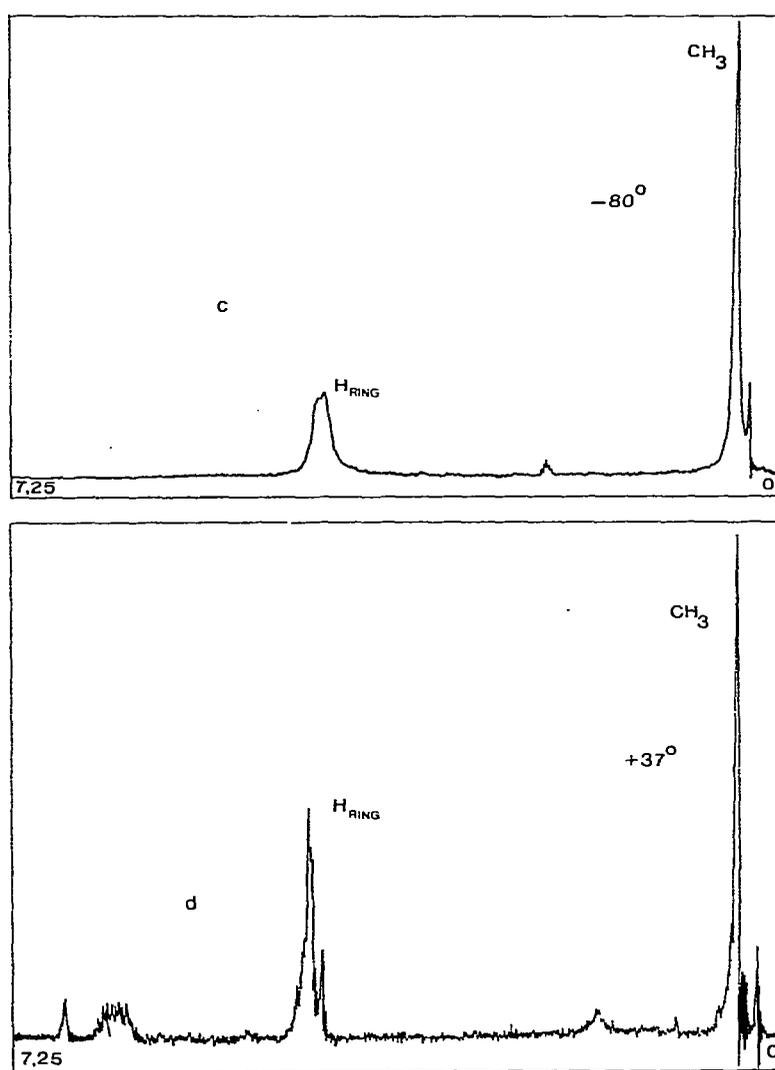


Fig. 1. a-c: $^1\text{H-NMR}$ Spektren von $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cr}$ ($10^{-1} M$) in Gegenwart geringer Mengen des Komplexkations; Lösungsmittel: Toluol- d_8 ; d: nach 24-stündigem Erwärmen auf 100° . Lösungsmittel: Benzol.

bei $56\text{--}58^\circ$ schmelzenden, in Benzol und Hexan leichtlöslichen, äusserst luftempfindlichen Nadeln erhalten. In polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Chloroform tritt auch unter Luftausschluss rasch Zersetzung ein. Im IR Spektrum erscheinen für das Vorliegen π -komplex gebundenen Trimethylsilylbenzols charakteristische Absorptionen bei: 3032 m (C-H Valenz), 2942 m (C-H Valenz), 1595 w , 1526 w , 1481 w , 1432 m (C=C Valenz), 1400 w , 1390 w , 1358 w , 1309 w , 1246 s [$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ sym. Def.], 1136 m , 1100 m (Ar-Si Valenz), 1052 m (br), 1004 m ($\pi\text{-C-H}$), 985 m , 974 m , 838 m (br), 794 m , 748 m [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 688 m (br) (in KBr).

Die auf die Trimethylsilylgruppe zurückzuführenden Absorptionsfrequenzen

sind somit mit denen im IR Spektrum des [(Trimethylsilyl)benzol]chrom-tricarbonyls weitgehend identisch⁵. Das Vorliegen von 1,1'-heteroannular disubstituiertem $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cr}^0$ wird durch das Massenspektrum bewiesen. Aufgenommen mit einem Atlas CH 4 Gerät (Ionenquelle TO 4) treten bei 50 eV Ionisierungsspannung folgende Fragmentationen auf*: $m/e=352$ ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cr}^+$, $I=46$), 280 $[\text{C}_6\text{H}_6\text{CrC}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$, $I=1$], 208 $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}^+$, $I=1$], 202 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cr}^+$, $I=73$], 176 $\{[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cr}^{++}$, $I=1\}$, 150 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$, $I=1$], 135 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$, $I=19$], 130 $(\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}^+$, $I=2)$, 52 $(\text{Cr}^+$, $I=100)$.

Im ^1H -NMR Spektrum von $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cr}$ wird, in C_6D_6 aufgenommen, bei Raumtemperatur überraschenderweise nur ein scharfes Signal erhalten welches, bezogen auf Rest- C_6H_6 , um 6.82 ppm nach höherem Feld verschoben erscheint und den Protonen der Trimethylsilylgruppe zuzuordnen ist. Dagegen kann ein Signal für die aromatischen Protonen nicht beobachtet werden. Erst nach Senkung der Temperatur auf -60° (Aufnahme in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) tritt ein weiteres, relativ zu C_6H_6 um 2.94 ppm nach höherem Feld verschobenes, breites Signal auf, das bei -80° schärfer wird und beginnende Aufspaltung erkennen lässt. Das Intensitätsverhältnis der beiden Signale entspricht dabei dem erwarteten Werte von 5/9 (Fig. 1). Ein dem Spektrum in Toluol- d_8 bei -60° in etwa entsprechendes Signal wird in CS_2 bei -40° , in Cyclohexan- d_{12} /Benzol- d_6 (eutektisches Gemisch) bei -20° beobachtet während ein breites Signal in Hexan bereits bei Raumtemperatur auftritt und bei -10° scharf und aufgespalten erscheint. Im ESR-Spektrum zeigen alle diese Proben ein unsymmetrisches Signal im Bereich der substituierten Diaromatenchrom-kationen, entstanden durch spurenweise Anwesenheit von Sauerstoff.

Werden Lösungen von $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cr}$ in aromatischen Lösungsmitteln im abgeschmolzenen NMR-Rohr längere Zeit bei Raumtemperatur aufbewahrt, so kann nach ca. 4 Wochen im Bereich der Protonen π -gebundener Aromaten andeutungsweise eine breite Absorption beobachtet werden. Erwärmt man eine solche Probe 24 Stdn. auf 100° , so wird bei Raumtemperatur ein für $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cr}$ "normales" Spektrum gemessen (Fig. 1 d, Multiplett 2.83 ppm, Singulett 6.90 ppm relativ zu C_6H_6 nach höherem Feld verschoben, Intensitätsverhältnis 5/9). Wesentlich rascher treten derartige Änderungen in Lösungsmitteln auf, die über azide Wasserstoffatome verfügen. So kann aus einer Lösung von $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cr}$ in absolutem Methanol nach 24-stündigem Aufbewahren bei Raumtemperatur und unter Luftausschluss nur noch unsubstituiertes Dibenzolchrom erhalten werden.

DISKUSSION

Die im System $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$ überaus leicht ablaufende Desilylierung des $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cr}^+$ -Kations kann über die hohe Konzentration am Siliziumatom angreifender Base und in Analogie zur leichten Abspaltung der Trimethylsilylgruppe im [*o*-(Trimethylsilyl)phenyl]- bzw. [*p*-(Trimethylsilyl)phenyl]trimethylammoniumion, $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ (Ref. 6), über den erleichterten Austritt der positiven Trimethylsilylgruppe aus dem komplexen Kation unschwer erklärt werden. Da allgemein angenommen wird, dass sich die Siliziumatome durch ihre leeren $3d$ -Orbitale am π -Elektronensystem beteiligen, tragen sie wesentlich zur Stabilisierung

* Untersuchungen von J. Müller.

von Radikalanionen bei. Dagegen sind die entsprechenden Radikalkationen unbeständig da sich hier die $C_{\pi} \rightarrow Si$ Rückbindung wenig auswirken kann. In diesen Kationen kommt es daher meist zu einer Spaltung der Bindung zwischen Si und dem substituierten π -Elektronenzentrum⁷. Bemerkenswert ist aber der Befund, dass Bis-[(trimethylsilyl)benzol]chrom auch auf der Stufe des Neutralkomplexes und in Abwesenheit basischer Katalysatoren in Methanol bei Raumtemperatur seine Silylgruppe abspaltet. Dieses Verhalten steht in krassem Gegensatz zur Resistenz des freien (Trimethylsilyl)benzols gegenüber solvolytischer Spaltung der Aryl-Si-Bindung⁸. Es ist aber bekannt, dass elektronenanziehende Gruppe nucleophile Desilylierungen beschleunigen. Wir vermuten daher auch im vorliegenden Falle und im Einklang mit der Steigerung der Azidität beim Übergang von Benzol zu Dibenzolchrom⁴ eine Positivierung des π -gebundenen Aromaten durch Elektronenverschiebung vom Ring zum Zentralmetall hin, die durch Rückbindung nicht voll kompensiert wird. Wie die gegenüber Dibenzolchrom gesteigerte Oxydationsempfindlichkeit des Bis-[(trimethylsilyl)benzol]chrom(0) erkennen lässt, ist hier der Trimethylsilylrest in die Gruppe der elektronenliefernden Substituenten einzureihen {vergl. hierzu die wachsende Oxydationsempfindlichkeit in der Reihe $(C_6H_5COOCH_3)_2Cr < (C_6H_6)_2Cr < [C_6H_3(CH_3)_3]_2Cr$ }¹.

Die Anwesenheit geringer Mengen paramagnetischer Diaromatenchromationen impliziert, dass die inhomogene Verbreiterung der NMR-Signale der aromatischen- und der Trimethylsilylprotonen auf Elektronenaustauschprozesse zwischen Neutralkomplex und gleichstrukturiertem Radikalkation zurückzuführen ist. Allgemein wird der Beitrag des Elektronenaustausches zur Linienbreite (ΔT_{2ex}^{-1}) wiedergegeben durch⁹:

$$\Delta T_{2ex}^{-1} = \frac{f_P \cdot \tau_P \cdot \frac{1}{4} a^2}{1 + f_D \cdot \tau_D^2 \cdot \frac{1}{4} a^2 + 2\tau_P \cdot T_{1e}^{-1}} \quad (2)$$

wobei f_P, f_D Molenbruch der paramagnetischen bzw. diamagnetischen am Austausch beteiligten Moleküle;

a die jeweilige Hyperfeinaufspaltung des entsprechenden Kerns im ESR Spektrum des Radikalkations;

τ_P, τ_D Lebensdauer der paramagnetischen bzw. diamagnetischen Moleküle;

T_{1e} die Spin-Gitter-Relaxationszeit des Elektrons ist.

Aus (2) lassen sich für zwei Grenzfälle folgende vereinfachte Ausdrücke gewinnen⁹:

Wenn $f_D \cdot \tau_D^2 \cdot \frac{1}{4} a^2 \gg 1 + 2\tau_P \cdot T_{1e}^{-1}$ dann gilt

$$\Delta T_{2ex}^{-1} = \tau_D^{-1} = k \cdot [P] \quad (\text{Grenzfall des langsamen Austausches}) \quad (3)$$

Für $f_D \cdot \tau_D^2 \cdot \frac{1}{4} a^2 + 2\tau_P \cdot T_{1e}^{-1} \ll 1$ gilt

$$\Delta T_{2ex}^{-1} = f_P \cdot \tau_P \cdot \frac{1}{4} a^2 = \frac{[P]}{[D]^2} \cdot \frac{1}{4} a^2 \cdot k^{-1} \quad (\text{Grenzfall des raschen Austausches}) \quad (4)$$

wobei k = Geschwindigkeitskonstante der Elektronenübertragungsreaktion;
 $[P], [D]$ = Konzentration der paramagnetischen bzw. diamagnetischen Moleküle.

Im Falle des Systems $[C_6H_5Si(CH_3)_3]_2Cr^0/[C_6H_5Si(CH_3)_3]_2Cr^+$ erfahren die Signale der aromatischen Protonen, entsprechend einer grossen Hyperfeinkopplungskonstanten im ESR Spektrum des Radikalkations, eine grosse Linienverbreiterung,

während die Signale der Trimethylsilylprotonen, deren Hyperfeinaufspaltung um eine Zehnerpotenz kleiner ist, nur wenig verbreitert werden $\{\text{Verhältnis der Quadrate der Hyperfeinkopplungskonstanten für Radikationen trimethylsilylsubstituierter Benzolderivate } a^2[\text{H}(\text{Ar})]/a^2[\text{CH}_3(\text{Si})] \approx 100/1\}^{10}$.

Die Linienbreite des Trimethylsilylprotonensignals nimmt dabei mit sinkender Temperatur leicht zu. Dieses Verhalten steht in Einklang mit Beziehung (4). Dagegen deutet die Temperaturabhängigkeit der Linienverbreiterung der aromatischen Protonen eher darauf hin, dass Beziehung (3) befolgt wird. Man muss daher annehmen dass für die aromatischen Protonen der Grenzfall des langsamen Austausches, für die Trimethylsilylprotonen dagegen der Grenzfall des raschen Austausches gilt, ein Befund der typisch ist für Verbindungen, die als Radikalion im ESR Spektrum grosse Unterschiede in den Hyperfeinkopplungskonstanten aufweisen⁹. Auch die zeitliche Veränderung des NMR Spektrums ist über den Elektronenaustauschprozess verständlich. In beiden Grenzfällen ist die Linienverbreiterung $\Delta T_{2\text{ex}}^{-1}$ proportional der Konzentration an Radikalkation. Letztere Konzentration nimmt aber durch die leicht ablaufende Desilylierung des $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cr}^+$ -Kations, besonders rasch bei erhöhter Temperatur, ständig ab, so dass schliesslich ein scharfes ^1H -NMR Spektrum beobachtet wird. Schliesslich ist auch die Lösungsmittelabhängigkeit des NMR Spektrums gut mit dem Konzept der Linienverbreiterung durch Elektronenaustausch zu vereinbaren, denn die Natur der Solvathülle der am Elektronenaustausch beteiligten Moleküle sollte sich in der Elektronentransfergeschwindigkeit manifestieren. Vollständig konjugierte aromatische Moleküle mit den besten Leitungseigenschaften für Elektronen begünstigen raschen Austausch, während gesättigte Kohlenwasserstoffe den Elektronenaustausch fast völlig unterbinden und Moleküle mit Doppelbindungen wie CS_2 eine Mittelstellung einnehmen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche wurden unter Reinststickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren über CaH_2 destilliert und N_2 -gesättigt.

(1). Darstellung von $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cr}$

In einem 250 ml Dreihalskolben mit N_2 -Einlasshahn, Rückflusskühler und Tropftrichter werden 100 ml Cyclohexan vorgelegt. Man fügt 14 ml einer 1.8 molaren Lösung von n-Butyllithium (25 mMol) in Cyclohexan hinzu und tropft unter Magnetrührung 3.5 ml (25 mMol) *N,N,N',N'*-Tetramethyläthylendiamin hinzu. Sodann werden 1.04 g (5 mMol) pulverisiertes Dibenzolchrom eingetragen und das Reaktionsgemisch unter Rühren 1Std. auf 70° erwärmt. Nach dem Abkühlen werden bei 0° innerhalb 15 Min 3.6 ml (25 mMol) frisch destilliertes, in 5 ml Cyclohexan gelöstes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ eingetropft. Man lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt das Gemisch über Nacht. Die dunkelbraune Lösung wird von 1.03 g eines weissen Niederschlages abfiltriert (LiCl , 96% bez. auf n-BuLi) und am Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 20 ml Hexan/Äther (3/1) aufgenommen und zur Entfernung des restlichen TMEDA über eine 20 cm hohe Schicht Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird am Ölpumpenvakuum zur Trockene gebracht und der Rückstand bei Raumtemperatur 2 Std. am Hochvakuum getrocknet. Rohausbeute: 1.43 g. Zur weiteren Reinigung und Auftrennung

wird das Produkt bei 70° im Hochvakuum sublimiert (fast rückstandsfrei in 2 Stdn.) und der untere Teil des Sublimats (dunkelbraune Nadeln, Schmp. 52–60°, ca. 70% der Gesamtmenge) von dem mikrokristallinen, gelbgrünen Sublimat im oberen Teil des Rohres getrennt. Die Hauptfraktion wird nochmals langsam am Temperaturgradienten (10–60° auf 50 cm Länge) im Hochvakuum sublimiert. Auf diese Weise werden 650 mg $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cr}$ als dunkelbraune Nadeln erhalten [Ausbeute 37% bez. auf $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$] Schmp. 56–58°. [Gef.: C, 61.38; H, 8.00; Cr, 14.73; Si, 15.90; Mol.-Gew.(Mass.), 352. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{CrSi}_2$ ber.: C, 61.00; H, 8.11; Cr, 14.66; Si, 16.30%; Mol.-Gew.(Mass.), 352.6.]

(2). Solvolytische Desilylierung

(a). *Auf der Stufe des Neutralkomplexes in CH_3OH .* 30 mg $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cr}$ werden in 2 ml Methanol gelöst und die dunkelbraune Lösung 20 Stdn. bei Raumtemperatur belassen. Die Lösung ist nach dieser Zeitspanne nur noch blassgelb gefärbt und an der Wand des Gefäßes haben sich braune, oktaedrische Kristalle ausgebildet. Das Methanol wird bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum bei 90° sublimiert. Das Sublimat schmilzt bei 270–280° (Bz_2Cr Schmp. 284–285°) und stellt laut massenspektrometrischer Analyse reines Dibenzolchrom dar.

(b). *Auf der Stufe des Komplexbations in wässrig alkalischem Medium.* Eine Lösung von 100 mg $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cr}$ in 10 ml Hexan wird durch einstündiges Rühren an Luft oxydiert und anschliessend mit 10 ml H_2O extrahiert. Die gelbe Lösung des Komplexbations wird mit 10 ml frischem Hexan überschichtet und mit 1 g KOH und 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ versetzt. Unter Entfärbung der wässrigen Phase bilden sich braune Flocken, die im Gegensatz zur Ausgangsverbindung, erst nach Zugabe von 15 ml Benzol in Lösung gehen. Aus der benzolischen Lösung wird als einziges Produkt massenspektrometrisch reines Dibenzolchrom isoliert.

DANK

Prof. F. Gerson sei für zahlreiche Diskussionen gedankt. Die Stiftung Volkswagenwerk unterstützte diese Untersuchungen durch ein wertvolles Stipendium, der Schweizerische Nationalfonds (Projekt Nr. 4651) durch Sachbeihilfen.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND H. BRUNNER, *Z. Naturforsch.*, **B**, 16 (1961) 406; *Chem. Ber.* 95 (1962) 1999, 98 (1965) 175.
- 2 M. CAIS, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 435.
- 3 E. A. HILL UND R. WIESNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 509.
- 4 C. ELSCHENBROICH, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 157.
- 5 D. SEYFERTH UND H. ALLESTON, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 417.
- 6 C. EABORN, D. J. YOUNG UND D. R. M. WALTON, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 15.
- 7 F. GERSON, U. KRYNITZ UND H. BOCK, *Helv. Chim. Acta*, 52 (1969) 2512.
- 8 H. GILMAN, A. G. BROOK UND L. S. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4531.
- 9 E. DEBOER UND C. MACLEAN, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 1334.
- 10 F. GERSON, J. HEINZER, H. BOCK, H. ALT UND H. SEIDL, *Helv. Chim. Acta*, 51 (1969) 707.