

NMR-spektroskopische Untersuchungen an silylsubstituierten Olefinen

Von

E. Hengge und H. D. Pletka*

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz,
Österreich

(Eingegangen am 18. Juni 1973)

NMR-Spectroscopic Investigations of Silyl Substituted Olefines

Two silyl substituted olefines were prepared in new routes and characterized. The $^1\text{H-NMR}$ -investigation will be discussed in the view of the interaction between the olefinic double bond and the silicon atom.

Das Element Silicium ist bekanntlich nicht befähigt, unmittelbar Doppelbindungen zwischen zwei Si-Atomen mittels p_π -Bindungen aufzubauen, wohl aber treten mannigfache Bindungsverstärkungen mittels der d -Orbitale des Siliciums auf, sofern Elektronen in passenden Symmetrien zur Verfügung stehen. Die bekanntesten Beispiele sind die SiO- und SiN-Bindung, aber auch die SiSi-Bindung kann durch Elektronen von Substituenten verstärkt werden¹.

In diesem Zusammenhang ist die Frage interessant, ob auch das π -System einer CC-Doppelbindung mit den Orbitalen des Siliciums in Wechselwirkung treten kann, wobei sich die NMR-spektroskopische Untersuchung der olefinischen Protonen als Untersuchungsmethode anbietet. Theoretisch ist sowohl eine Donor- als auch eine Acceptor-Funktion möglich, die sich im Falle einer merkbaren Beeinflussung nicht gegenseitig aufheben darf. Die chemische Verschiebung der C—H-Protonen wird weitgehend von der diamagnetischen Anisotropie der C=C-Bindung bestimmt und deren Verstärkung oder Abschwächung kann eine wesentliche Änderung in den τ -Werten der Wasserstoffkerne ergeben. Einen weiteren Beitrag zur chemischen Verschiebung, wenn auch nur in geringerem Ausmaß, kann die Überlappung der d -Bahnfunktionen des Siliciums mit dem π -System des Kohlenstoffs bringen.

Wegen ihrer Einfachheit im Molekülaufbau und der dadurch leichteren Interpretation der Spektren sind bisher hauptsächlich silylsubsti-

* Auszug aus der Dissertation von H. D. Pletka, Techn. Hochschule, Graz 1972.

tuerte Äthylene zur Beobachtung von $(p-d)_\pi$ -Wechselwirkungen des Siliciums herangezogen worden. *Bock* und *Seidl*² studierten mit Hilfe der NMR-Spektroskopie neben anderen physikalischen Meßmethoden an Hand des Äthylens, dem einfachsten isokonjugierten π -Elektronensystem, die unterschiedlichen Substituenteneffekte von R_3C - und R_3Si -Gruppen.

Den untersuchten 1H -NMR-Signalen verschieden substituierter Äthylenderivate $\frac{Y}{X}C = C\frac{Z}{H}$ (mit $X, Y, Z = H, CR_3, SiR_2, CH_2SiR_3$) kann man entnehmen, daß der Austausch von CR_3 - gegen SiR_3 -Gruppen die 1H -Resonanzen der Äthylenwasserstoffe stets nach tieferem Feld verschiebt, daß die Differenzen in den chemischen Verschiebungen mit steigender Zahl der Substituenten wachsen und daß CH_2-SiR_3 -Gruppen die größte Abschirmung bewirken. Weiters nehmen die Differenzen in „downfield shift“ in der Reihe $H_{vic} < H_{cis} < H_{trans}$ zu. Zu den gleichen Ergebnissen kommt man, wenn man die Meßwerte der Alkyl- und Silylbutadiene vergleicht³. *Hoobgood* und Mitarb.⁴ untersuchten die NMR-Spektren von Divinyldimethyl- und Vinyltrimethylsilan und stellten die gefundenen Werte den Verschiebungen von 1-Hexen gegenüber, welche denen des Propylens fast gleich sind. Sie interpretieren diese großen Differenzen zwischen 1-Hexen und den beiden Vinylmethylsilanen als $(p-d)_\pi$ -Bindung zwischen Kohlenstoff und Silicium. Bei den von *Hoobgood*⁵ ebenfalls vermessenen Vinylphenylsilanen und dem Tetravinylsilan wird auch die chemische Verschiebung der Vinylprotonen zu tiefem Feld diesem Effekt zugeschrieben.

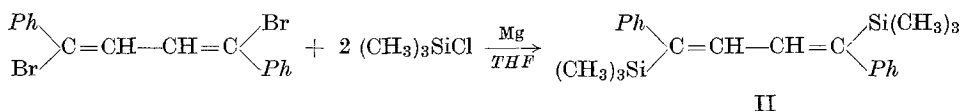
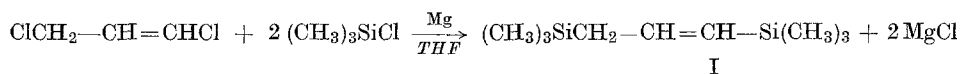
Aus diesen Untersuchungen folgt eine Verminderung der Abschirmung der $-CH=C<$ -Protonen durch Silylsubstitution, die *Bock* als eine $Si-C_\pi$ -Elektronenrückgabe beschreibt. Die Unterschiede in den Verschiebungen der verschieden situierten Protonen werden nicht nur durch π -Wechselwirkungen verursacht, sondern man muß auch dipolinduzierte permanente elektrische Felder und Änderungen in der diamagnetischen Anisotropie des Moleküls in Betracht ziehen⁶.

Zur Erweiterung des vorliegenden experimentellen Materials, zur Frage der Wechselwirkung des Silicium-Atoms mit olefinischen Doppelbindungen, wurden zwei silylsubstituierte Olefine synthetisiert und spektroskopisch untersucht, das 1,3-(bis)-Trimethylsilylpropen (I) und das *trans, trans*-1,4-Trimethylsilyl-1,4-diphenylbutadien (II). I, das bereits von *Petrow*⁷ dargestellt, aber nicht näher untersucht worden war, wurde in Ergänzung zu den Arbeiten von *Bock* gewählt als ein Äthylensystem, auf das der Effekt einer SiR_3 -Gruppe auf der einen Seite und der einer im Trend gegensätzlichen CH_2-SiR_3 -Gruppe auf der anderen Seite einwirkt. Präparativ wurde zur Darstellung der Substanz ein neuer Weg gewählt, der wesentlich einfacher als die Synthese von *Petrow* verläuft: die direkte Silylierung eines 1,3-Dihalogenpropens.

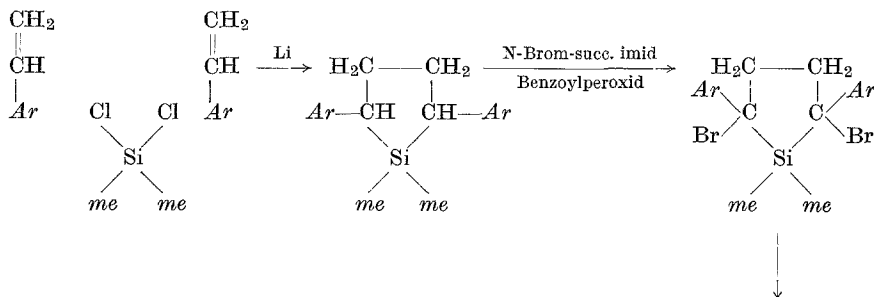
Aus dem interessanten Butadiensystem wurde eine bisher noch nicht beschriebene Modellverbindung II ausgewählt, die eine einfache Interpretation des NMR-Spektrums gestattet; die (CH=)-Resonanz dürfte nur aus einem Singulett bestehen. Als Ausgangsprodukt empfahl sich das *trans,trans*-1,4-Dibrom-1,4-diphenylbutadien, das schon von *Gilman*⁸ über das 1,1-Dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopentadien erhalten wurde.

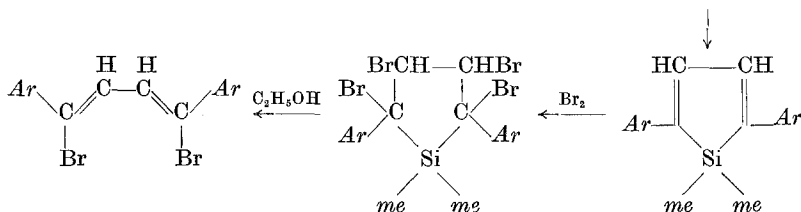
Der übliche Syntheseweg zur Darstellung von silylsubstituierten Olefinen geht über die Anlagerung von Chlorsilanen an die Dreifachbindungen von Alkinen mit Hilfe geeigneter Katalysatoren⁹. Die Halogenatome können dann je nach Bedarf durch *Grignard*-Verbindungen gegen passende Substituenten ausgetauscht werden. Eine weitere Methode findet sich in der Halogenierung von Alkylhalogensilanen mit nachfolgender Dehydrohalogenierung und Umsetzung mit einer *Grignard*-Verbindung. Zur Herstellung substituierter Diene besteht auch die Möglichkeit der Kopplung zweier bromierter Äthylensysteme mittels Magnesium³.

Wir versuchten, halogenierte Doppelbindungen mit der Trimethylsilylgruppe direkt umzusetzen und es ergaben sich gute Ausbeuten an I und II aus den entsprechenden Olefinen in *THF* mit Mg und Trimethylchlorsilan.



1,3-Dichlorpropen ist im Handel erhältlich; 1,4-Dibrom-1,4-diphenylbutadien fällt bei der Alkoholyse von 2,3,4,5-Tetrabrom-2,5-diphenyl-1,1-dimethylsilacyclopentadien an, das nach *Gilman*⁸ nach folgender Synthese herstellbar ist:





I ist eine klare, luftunempfindliche Flüssigkeit, Sdp. = 171 °C (bei Normaldruck), $n_D^{20} = 1,4390$. II bildet aus Aceton farblose Kristalle, Schmp. 163 °C. Für Analysen und spektroskopische Untersuchungen wurde II im Ölpumpenvakuum bei 120 °C sublimiert.

Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte durch C-, H-, Si- und Molekulargewichtsbestimmungen sowie schwingungsspektroskopische Messungen.

Das IR-Spektrum von I wurde im NaCl-Bereich von 4000 bis 650 cm^{-1} kapillar vermessen und zeigte die erwarteten Banden der $\nu(\text{CH}_3)$ im Bereich von 2800 bis 3000 cm^{-1} und die sehr starken Deformationsschwingungen $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ (1403 cm^{-1}), $\delta_s\text{CH}_3$ (1250 cm^{-1}) und ρCH_3 (850 cm^{-1}). Ebenfalls vorhanden ist die Valenzschwingung $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$ (685 cm^{-1}). Durch die asymmetrische Belastung der C=C-Doppelbindung ist auch die $\gamma_{\text{C}=\text{C}}$ -Valenzschwingung IR-aktiv und als starke Bande bei 1603 cm^{-1} zu beobachten. Sie liegt um 24 Wellenzahlen tiefer als beim Ausgangsprodukt (1,3-Dichlorpropen).

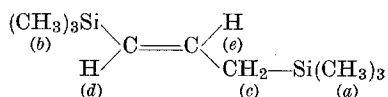
Im Raman-Spektrum von I ist als einzige intensive Linie die symmetrische Valenzschwingung $\nu_s\text{SiC}_3$ (610 cm^{-1}) zu erwähnen. Die $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ tritt (bei 1607 cm^{-1}) nur sehr schwach in Erscheinung, stimmt aber sehr gut mit dem gemessenen Wert im IR überein. Die schwingungsspektroskopischen Daten der Substanz II entsprechen dem Molekülaufbau vollkommen. Wegen des Alternativverbotes — die Verbindung besitzt ein Symmetriezentrum — treten im Raman- und IR-Spektrum jeweils nur eine $\nu\text{C}=\text{C}$ -Bande auf (IR: 1598 cm^{-1} ; Ra: 1600 cm^{-1}). Das IR-Spektrum wurde von 4000 bis 650 cm^{-1} in Nujolverreibung aufgenommen. Neben den zu erwartenden Phenylbanden sind auch die Schwingungen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe zu finden ($\delta_s\text{CH}_3$ 1245 cm^{-1} , ρCH_3 843 cm^{-1} , $\gamma_{\text{as}}\text{SiC}_3$ 690 cm^{-1}). Im Ramanspektrum sind außerdem noch die Ringpulsations- (1005 cm^{-1}) und die out of plane-Schwingung (745 cm^{-1}) der Phenylgruppen sowie die symmetrische Valenzschwingung der SiC_3 -Gruppierung (635 cm^{-1}) gut zu beobachten.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Das Spektrum von I wurde in CCl_4 mit Benzol als innerem Standard aufgenommen (Tab. 1). Das Integrationsverhältnis der Protonen entspricht mit 1 : 1 : 9 genau dem theoretisch geforderten.

Die beiden Protonen der CH₂-Gruppe erscheinen als Dublett mit einer Kopplungskonstante $J_{ce} = 4,5$ Hz. Das Signal von (d) ist mit $J_{de} = 18$ Hz ebenfalls in ein Dublett aufgespalten. Nach der Aufspaltungsregel $(2n_1I_1 + 1)(2n_2I_2 + 1)$ müßte Proton (e) entsprechend den vorliegenden Kopplungskonstanten ein dublettisches Triplet ergeben, das auch tatsächlich vorhanden ist. Ein Beweis für die Struktur in Tab. 1 kann in der Spinentkopplung des olefinischen Multipletts von den CH₂-Protonen gesehen werden. Bei Einstrahlung der CH₂-Frequenz

Tabelle 1



Protonen	τ (ppm)	J_{ce} (Hz)	J_{de} (Hz)
(a)	10	—	—
(b)	9,95	—	—
(c)	8,34	4,5	—
(d)	4,63	—	18
(e)	3,98	4,5	18

zeigen die vinyli-schen Wasserstoffe ein typisches AB-System mit $\frac{\nu_d - \nu_e}{J_{de}} \approx 2$. Die Zuordnung der Trimethylsilylprotonen wurde auf Grund der Messungen von *Sergeyew* et al.⁹ getroffen. Wegen der großen Kopplungskonstante J_{de} kann eine *trans*-ständige Konformation der Doppelbindungsprotonen angenommen werden, da *cis*-Kopplungen einen Betrag von $J = 10$ Hz selten überschreiten.

Die Position der ¹H-NMR-Signale der olefinischen Protonen in I liegt mit Verschiebungen von $\tau = 3,98$ und 4,63 ppm zwischen den von *Bock*² gemessenen Werten für R₃SiCH=CHSiR₃ und R₃SiCH₂CH=CHCH₂SiR₃ mit $\tau = 3,44$ ppm bzw. $\tau = 4,81$ ppm. Interessant ist die Tatsache, daß im Gegensatz zu den Messungen von *Bock*² das Proton in *cis*-Stellung zur Trimethylsilylgruppe an der C=C-Doppelbindung eine größere chemische Verschiebung aufweist ($\tau = 3,98$ ppm) als der geminale Wasserstoff. Dieser Effekt steht im Widerspruch zu der in *PE*-Spektren gefundenen stärkeren Hyperkonjugation der CH₂SiR₃-gegenüber der SiR₃-Gruppe¹⁰. Man kann aus den Absorptionen der beiden Vinylprotonen von I vielleicht schließen, daß die Donorfunktion der Trimethylsilylgruppe gegenüber der Akzeptorfunktion überwiegt und die unterschiedlichen Verschiebungen größtenteils der magnetischen Anisotropie der SiC-Bindung zuzuschreiben sind.

Das NMR-Spektrum von II weist die für die Verbindung geforderten Signale in den entsprechenden Feldbereichen auf. Es wurde in einer 10proz. CCl_4 -Lösung mit Cyclohexan als innerem Standard aufgenommen. Das Protonenverhältnis von 1,07 : 5,05 : 9 stimmt mit dem theoretischen gut überein. Das Signal für die beiden $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen tritt als Singulett bei $\tau = 10,05$ ppm auf und die Phenylwasserstoffe bilden ein Multiplett von $\tau = 2,65$ — $3,25$ ppm. Wegen des Symmetriezentrums und der sich dadurch ergebenden gleichen chemischen Umgebung der olefinischen Protonen tritt keine Kopplung zwischen diesen auf, und sie erscheinen deshalb im Spektrum ebenfalls als Singulett ($\tau = 3,69$ ppm); sie passen sehr gut zu den von Bock³ gemessenen Werten für silylsubstituierte Butadiene. Die chemische Verschiebung der $\text{C}=\text{CH}$ -Wasserstoffe dürfte weitgehend von Nachbargruppen-Anisotropieeffekten sowie dem $-I$ -Effekt der beiden Phenylgruppen abhängig sein. So ist z. B. das Signal der Doppelbindungsprotonen in der Ausgangsverbindung *trans,trans*-1,4-Dibrom-1,4-diphenylbutadien in dem den beiden Phenylgruppen zugehörigen Multiplett enthalten. Vergleicht man nun die beiden Moleküle, so bieten sich für die Deutung der großen Differenz in den Absorptionen der $=\text{CH}$ -Wasserstoffe zwei Möglichkeiten an. Einerseits kann durch das größere Dipolmoment der CBr-Bindung der Nachbargruppen-Anisotropieeffekt verstärkten Einfluß auf die Protonen besitzen, andererseits ist durch die höhere Elektronegativität des Broms eine bessere Überlappung der *d*-Orbitale mit den *p*-Orbitalen der Doppelbindung gegenüber dem Silicium möglich, was wiederum durch Erhöhung der Elektronendichte in der Doppelbindung und damit größerem Ringstrom, zu einem erhöhtem „deshielding“ der Doppelbindungsprotonen führen kann. Zu einer endgültigen Klärung der Bindungsverhältnisse muß das experimentelle Material aber noch wesentlich größer sein.

Wir danken dem Fonds der wissenschaftlichen Forschung für die apparative Unterstützung der Arbeit, der Fa. Wacker-Chemie, Burg-hausen, für die Überlassung von Silan-Derivaten.

Experimenteller Teil

Alle Operationen erfolgten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in N_2 -Atmosphäre, die Arbeiten mit metallischem Li wurden in Argon-Atmosphäre durchgeführt.

1,3-(bis)-Trimethylsilylpropen (I)

In einem 250-ml-Kolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer werden zu 100 ml *THF* 11,8 g (0,1 Mol) 1,3-Dichlorpropen, 38 g (0,35 Mol) Trimethylchlorsilan und 4,8 g (0,2 gAtom) Mg-Pulver gegeben und vorsichtig zum Anspringen der Reaktion aufgewärmt. Die sehr heftige Umsetzung

muß fallweise durch Kühlen gebremst werden. Nach Rückflußerhitzung über Nacht unter Rühren wird das Lösungsmittel durch CCl_4 ersetzt (MgCl_2 ist in *THF* teilweise löslich), überschüssiges Mg und MgCl_2 abfiltriert und unter Normaldruck über eine *Vigreux*-Kolonne fraktioniert destilliert; Ausb. 80%, Sdp. 171° , $n_D^{20} = 1,4390$, *MG* (osmometr.) 180 (ber. für $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{Si}_2$ 186).

trans,trans-1,4-Trimethylsilyl-1,4-diphenylbutadien (II)

Man mischt in einem 250-ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler 3,64 g (0,01 Mol) *trans,trans-1,4-Dibrom-1,4-diphenylbutadien*, 1 g Mg , 5 g Trimethylchlorsilan und fügt 100 ml *THF* hinzu; sofort tritt exotherme Reaktion ein und die Mischung färbt sich über braun nach grün. Das *THF* wird am Rotavapor entfernt und durch CCl_4 ersetzt. Man filtriert und zieht das CCl_4 ab. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert (weiße Nadeln) und anschließend im Hv bei 120°C sublimiert; Schmp. 163°C , *MG* 376 (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Si}_2$ 350).

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Jeol JNM-C60H, die UR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Modell Nr. 221, die Ramanspektren mit einem Spex-Ramalog vermessen.

Literatur

- ¹ E. Hengge, Mh. Chem. **102**, 734 (1971).
- ² H. Bock und H. Seidl, J. organomet. Chem. **13**, 87 (1968).
- ³ H. Bock und H. Seidl, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5694 (1968).
- ⁴ R. T. Hoobgood, J. H. Goldstein und G. S. Reddy, J. Chem. Phys. **35**, 2038 (1961).
- ⁵ R. T. Hoobgood und J. H. Goldstein, Spectrochim. Acta **19**, 321 (1963).
- ⁶ F. Schraml und V. Chvalovsky, Coll. Czechosl. Chem. Comm. **31**, 503 (1966).
- ⁷ A. D. Petrow, W. F. Mironow, W. G. Gluchowzew und Ju. P. Jegorow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss. **1957**, 1091; Chem. Zbl. **1959**, I, 1416.
- ⁸ H. Gilman und D. R. Weyenberg, J. org. Chem. **32**, 885 (1967).
- ⁹ N. M. Sergejev, G. J. Avramenko, A. V. Kisin, V. A. Korenevsky und Yu. A. Ustynyuk, J. organomet. Chem. **32**, 55 (1971).
- ¹⁰ U. Weidner und A. Schweig, J. organomet. Chem. **39**, 261 (1972).