

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an pentafluorphenyl-substituierten Silanen, I

## Zusammenhänge zwischen chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und (p-d) $\pi$ -Wechselwirkungen

Gerhard Hägele und Manfred Weidenbruch\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf (G. H.),  
und Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen\*,  
D-5100 Aachen, Templergraben 55

Eingegangen am 28. September 1972

Es werden Silane des Typs  $(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{SiX}_{4-n}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}, \text{Alkyl}, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $n = 1-4$ ) sowie die Disilane  $\text{C}_6\text{F}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{F}_5$ )  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Anhand der  $\Phi_{\text{F}}^*$ - und  $J_{\text{FF}}$ -Werte wird die  $\pi$ -Akzeptorwirkung des Siliciums in Abhängigkeit von der Art der Substituenten und vom Substitutionsgrad diskutiert.

### Nuclear Magnetic Resonance Investigations of Pentafluorophenyl-substituted Silanes, I Correlations of Chemical Shifts, Coupling Constants, and (p-d) $\pi$ -Interactions

The  $^{19}\text{F}$  n.m.r. spectra of silanes  $(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{SiX}_{4-n}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}, \text{Alkyl}, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $n = 1-4$ ) and disilanes  $\text{C}_6\text{F}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{F}_5$ ) are analysed. Using the  $\Phi_{\text{F}}^*$  and  $J_{\text{FF}}$  values  $\pi$ -acceptor properties of silicon are discussed as function of substituents.

Bei der Einführung der Pentafluorphenylgruppe in organische, metallorganische und Komplex-Verbindungen resultieren neue Substanzklassen mit interessanten chemischen Eigenschaften<sup>1)</sup>. Gleichzeitig vermag die  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppierung als kernresonanzspektroskopischer Indikator für die Bindungsverhältnisse innerhalb der angegebenen Systeme zu fungieren<sup>2-6)</sup>.

Die in den letzten Jahren von anderen Arbeitskreisen und von uns realisierte Synthese zahlreicher pentafluorphenyl-substituierter Silane und Disilane legte es nahe, einige Modellsubstanzen aus dieser Reihe<sup>7-17)</sup>  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch vornehmlich im Hinblick auf die oft diskutierte (p-d) $\pi$ -Wechselwirkung in Verbindungen des vierfach koordinierten Siliciums<sup>18)</sup> zu untersuchen.

<sup>1)</sup> S. C. Cohen und A. G. Massey in *Advances in Fluorine Chemistry* **6**, 92 (1970) (Übersicht).

<sup>2)</sup> M. G. Hogben, R. S. Gay und W. A. G. Graham, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3457 (1966).

<sup>3)</sup> M. G. Hogben und W. A. G. Graham, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 283 (1969).

<sup>4)</sup> M. G. Hogben, R. S. Gay, A. J. Olivier, J. A. G. Thompson und W. A. G. Graham, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 291 (1969).

<sup>5)</sup> K. W. Jolley und L. H. Sutcliffe, *Spectrochim. Acta* **24A**, 1191 (1968).

<sup>6)</sup> W. A. Sheppard, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 5419 (1970).

<sup>7)</sup> L. A. Wall, R. E. Donadio und W. J. Pummer, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4846 (1960).

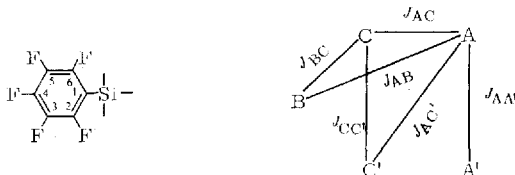
<sup>8)</sup> M. Fild, O. Glemser und G. Christoph, *Angew. Chem.* **76**, 953 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 801 (1964).

<sup>9)</sup> C. Tamborski, E. J. Soloski und J. P. Ward, *J. org. Chemistry* **31**, 4230 (1966).

Im folgenden berichten wir über die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an Silanen und Disilanen und diskutieren die Zusammenhänge der Parameter  $\Phi_F^*$  und  $J_{FF}$  mit der Konstitution. Es gelang zusätzlich, interanulare long-range-Kopplungen des Typs  $J_{FF}$  und  $J_{FH}$  nachzuweisen, über die wir unter dem Gesichtspunkt von „through-space-Effekten“ getrennt berichten werden<sup>19)</sup>.

## I. Spektroskopische Analyse

Die Fluorresonanzspektren von (Pentafluorphenyl)silanen und -disilanen weisen den typischen Habitus von [AC]<sub>2</sub>B-Spektren mit großer Nähe zum [AX]<sub>2</sub>M-Typus auf. Somit muß die Potentialschwelle für die Rotation der Phenylreste sehr niedrig sein. Hierbei verwenden wir folgende Notation<sup>20)</sup>



wobei aus Symmetriegründen gilt:

$$\begin{array}{ll} \nu_A = \nu_{A'} & \nu_C = \nu_{C'} \\ J_{AC} = J_{A'C'} & J_{A'C} = J_{AC'} \\ J_{AB} = J_{A'B} & J_{BC} = J_{BC'} \end{array}$$

Wie an anderer Stelle ausführlich gezeigt wurde<sup>21)</sup>, bestimmen neben  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ ,  $\nu_C$ ,  $J_{AB}$  und  $J_{BC}$  folgende kombinierten Parameter das äußere Erscheinungsbild eines [AC]<sub>2</sub>B-Spektrums:

$$\begin{array}{l} K = J_{AA'} + J_{BB'} \\ L = J_{AB} - J_{AB'} \\ M = J_{AA'} - J_{BB'} \\ N = J_{AB} - J_{AB'} \end{array}$$

Wir verzichten hier auf eine ausführliche Diskussion der Subspektren-Methode und stellen stattdessen schematisch in Abb. 1 die Zerlegung der hier vorliegenden [AC]<sub>2</sub>B-Spektren in [AX]<sub>2</sub>M-Näherungen dar.

- <sup>10)</sup> M. Schmeißer, N. Wessal und M. Weidenbruch, Chem. Ber. **101**, 1897 (1968).
- <sup>11)</sup> E. Hengge, E. Starz und W. Strubert, Mh. Chem. **99**, 1787 (1968).
- <sup>12)</sup> M. F. Lappert und J. Lynch, Chem. Commun. **1968**, 750.
- <sup>13)</sup> R. R. Schrieke und B. O. West, Austral. J. Chem. **22**, 49 (1969).
- <sup>14)</sup> M. Weidenbruch und N. Wessal, Angew. Chem. **82**, 483 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 467 (1970).
- <sup>15)</sup> M. Weidenbruch, G. Abrotat und K. John, Chem. Ber. **104**, 2124 (1971).
- <sup>16)</sup> M. Weidenbruch und N. Wessal, Chem. Ber. **105**, 173 (1972).
- <sup>17)</sup> A. J. Olivier und W. A. G. Graham, J. organomet. Chem. **19**, 17 (1969).
- <sup>18)</sup> C. J. Attridge, Organometallic Chemistry Reviews Section A [Lausanne] **5**, 323 (1970) (Übersicht).
- <sup>19)</sup> G. Hägele und M. Weidenbruch, Org. Magn. Resonance, in Vorbereitung.
- <sup>20)</sup> C. W. Haigh, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 1682.
- <sup>21)</sup> D. Whitman, J. molecular Spectroscopy **10**, 250 (1963).

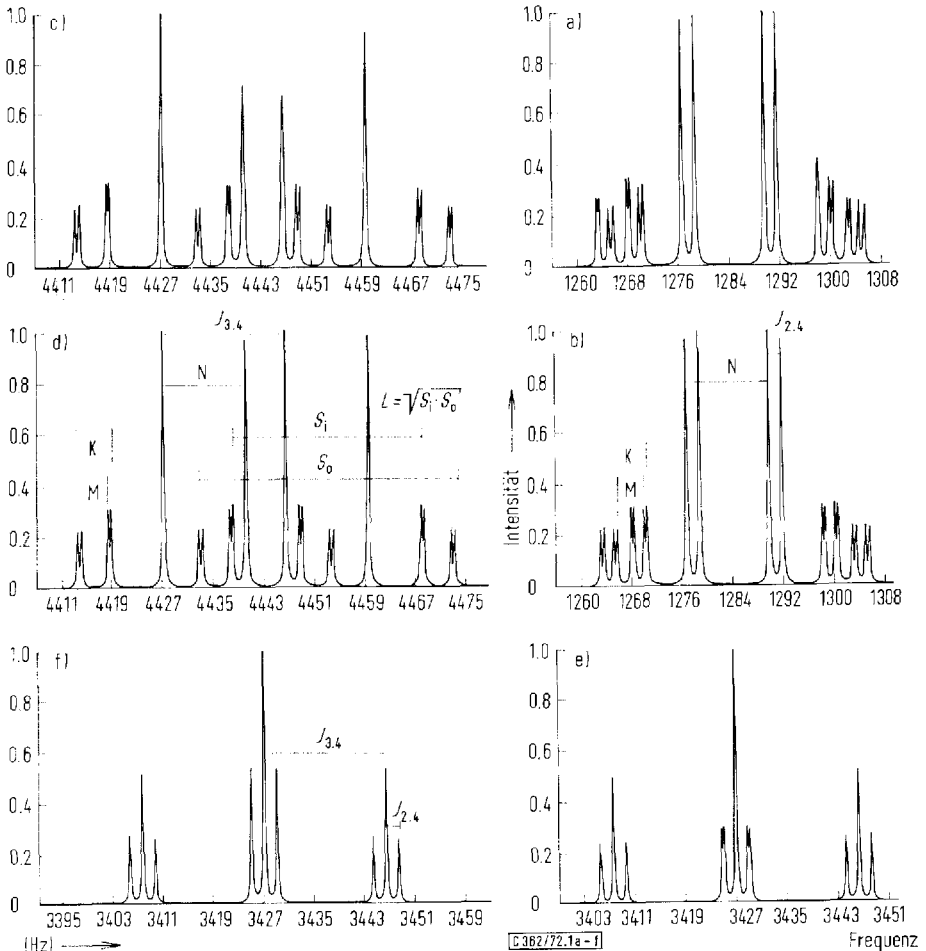


Abb. 1. Fluorresonanzspektren von (Pentafluorphenyl)silanen: a): Berechneter *o*-Fluorteil (A) eines typischen  $[AC]_2B$ -Spektrums. b): Zerlegung in Subspektren für den Grenzfall  $[AX]_2M$  c): Berechneter *m*-Fluorteil (C). d): Zerlegung für den Grenzfall  $[AX]_2M$ . e): Berechneter *p*-Fluorteil (B). f): Zerlegung für den Grenzfall  $[AX]_2M$

Man erwartet im AX-Teil zwei Subspektren des  $[ax]_2$ -Typs mit den effektiven Larmor-Frequenzen

$$\nu_{a1} = \nu_A - \frac{1}{2} J_{AM} \quad (1)$$

$$\nu_{a2} = \nu_A + \frac{1}{2} J_{AM} \quad (2)$$

$$\nu_{x1} = \nu_X - \frac{1}{2} J_{MX}$$

$$\nu_{x2} = \nu_X + \frac{1}{2} J_{MX}$$

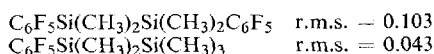
$[ax]_2$ -Spektren bestehen aus zwei identisch aussehenden, jeweils um  $\nu_a$  bzw.  $\nu_x$  zentrierten Teilspektren. Für die Spektren der *m*-Fluor-Kerne (x) beobachten wir im Falle der pentafluorphenyl-substituierten Silane tatsächlich das erwartete Bild. Die Teilspektren der A-Kerne (*o*-F) können jedoch durch Kopplung mit spin-aktiven Kernen

in den Substituenten X des (Pentafluorphenyl)silylrestes  $(C_6F_5)_nSiX_{4-n}$  ( $X = H, F, \text{Alkyl}, C_6H_5$ ) weiteren Feinaufspaltungen unterliegen. Diese zusätzlichen Kopplungseffekte werden gesondert diskutiert werden<sup>19)</sup>.

Relativ einfach erscheint letztlich das Bild der M-Kern(*p*-F)-Spektren: Ein Triplett von Tripletts, dessen Feinaufspaltung in einigen Fällen den Second-Order-Charakter der  $[AC]_2B$ -Spektren indiziert.

Da eine  $[AX]_2M$ -Analyse keinen vollständigen Aufschluß über die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten liefern kann, wurden in einigen Fällen mit den aus der Untersuchung von  $C_6F_5X$ -Verbindungen<sup>3, 22-24)</sup> bekannt gewordenen Vorzeichen iterative Berechnungen der  $^{19}F$ -Spektren bis zu befriedigenden r.m.s.-Werten<sup>25)</sup> durchgeführt.

Wir erhielten für:



Als ein Beispiel für die praktisch ermittelten Kernresonanzspektren der (Pentafluorphenyl)silane ist in Abb. 2 (Pentafluorphenyl)pentamethyldisilan angeführt. Während die Spektren des *m*-Fluor(C)- und *p*-Fluor(B)-teils gut mit den Berechnungen eines  $[AC]_2B$ -Systems übereinstimmen, werden im *o*-Fluor(A)-teil long-range-Kopplungen des Typs  $^5J_{HF}$  und  $^6J_{HF}$  vermutet.

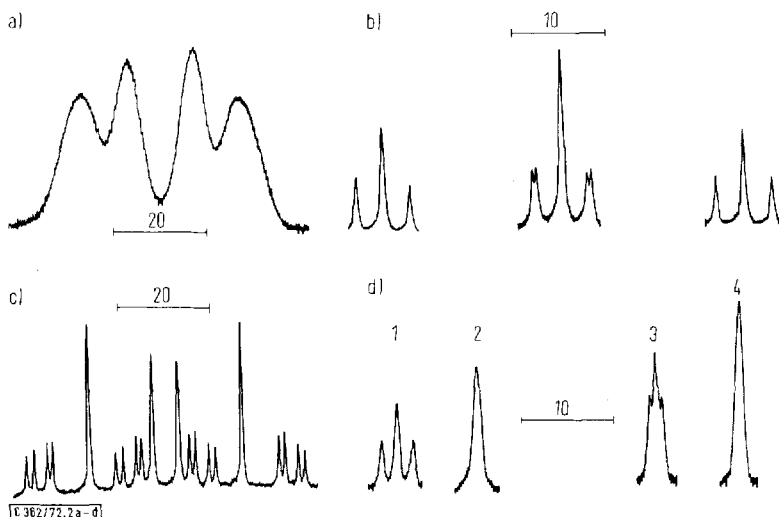


Abb. 2. Fluor- und Protonenresonanzspektrum von  $C_6F_5Si(CH_3)_2Si(CH_3)_3$ . a) *o*-Fluor(A)-teil; b): *p*-Fluor(B)-teil; c): *m*-Fluor(C)-teil; d: 1  $Si(CH_3)_2$ -Gruppe; 2 Fluor entkoppelt; 3  $Si(CH_3)_3$ -Gruppe; 4 Fluor entkoppelt

<sup>22)</sup> E. Lustig, E. A. Hansen und E. P. Ragelis, Org. Magn. Resonance **1**, 295 (1969).

<sup>23)</sup> E. A. Cohen, A. J. R. Bourn und S. L. Manatt, J. Magn. Resonance **1**, 436 (1969).

<sup>24)</sup> M. A. Cooper, Org. Magn. Resonance **1**, 363 (1969).

<sup>25)</sup> J. Topping, Errors of Observation and their Treatment, Chapman and Hall, Ltd., London 1965.

Diese Kopplungskonstanten lassen sich tatsächlich im Protonenresonanzspektrum direkt beobachten und durch  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -Entkopplungsexperimente beweisen. Über unsere weiterführenden Untersuchungen an Weitbereichskopplungen und through-space-Effekte soll gesondert berichtet werden<sup>19)</sup>.

In den Tab. 1 und 2 sind unter Einschluß einiger Literaturwerte die chemischen Verschiebungen  $\Phi^*$  und die intraanularen Kopplungsparameter  $J_{\text{FF}}$  [Hz] der hier vermessenen (Pentafluorphenyl)silane und -disilane zusammengestellt.

Tab. 1.  $\Phi^*$ -Werte<sup>a)</sup> einiger (Pentafluorphenyl)silane und -disilane (ppm)

Nr.	Verbindung	$\Phi^*_{ortho}$	$\Phi^*_{meta}$	$\Phi^*_{para}$
1	$\text{R}_4\text{Si}$	127.50	159.66	146.21
2	$\text{R}_3\text{SiMe}$	127.61	160.26	147.88
3	$\text{R}_2\text{SiMe}_2$	127.85	161.42	150.62
4	$\text{RSiMe}_3$	127.97	162.37	152.90
5	$\text{R}_2\text{Si}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$	127.10	161.29	150.55
6	$\text{RSi}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$	127.20	162.00	152.56
7	$\text{R}_3\text{SiPh}$	125.22	159.99	147.56
8	$\text{R}_2\text{SiPh}_2$	125.22	160.50	150.31
9	$\text{R}_3\text{SiF}$	127.66	159.22	144.74
10	$\text{R}_2\text{SiF}_2$	127.19	159.33	144.39
11	$\text{RSiF}_3$	125.64	160.08	144.14
12	$\text{R}_3\text{SiCl}$	127.06	157.50	145.33
13	$\text{R}_3\text{SiBr}$	128.92	160.30	146.52
14	$\text{R}_2\text{SiBr}_2$	126.30	159.70	145.58
15	$\text{RSiBr}_3$	125.70	160.40	145.57
16	$\text{R}_3\text{SiH}$	126.96	159.62	146.34
17	$\text{RSiMe}_2\text{H}^{17)}$	127.7	161.9	152.0
18	$\text{RSiMe}_2\text{Br}^{17)}$	126.8	161.1	149.7
19	$\text{RSiMe}_2\text{OMe}^{17)}$	128.0	161.9	151.9
20	$\text{RSiMe}_2\text{NMe}_2^{17)}$	129.0	162.1	153.3
21	$\text{RSiMe}_2\text{NHPh}^{17)}$	128.2	161.6	151.5
22	$[\text{RSiMe}_2]_2$	126.60	162.29	153.44
23	$\text{RSiMe}_2\text{SiMe}_3$	126.70	161.86	152.23

a)  $\Phi^*$  in ppm zu höherem Felde von  $\text{CFCl}_3$  gemessen gegen Sekundärstandards ( $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ ).

Tab. 2. Intraanulare Kopplungsparameter  $^nJ_{\text{FF}}$  (Hz) ( $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ )

Nr.	Verbindung	$J_{2,3}$	$J_{2,4}$	$J_{2,5}$	$J_{2,6}$	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$N$
3	$\text{R}_2\text{SiMe}_2$	-23.94	+4.08	+10.87	-4.85	-19.35	-0.55	13.07
4	$\text{RSiMe}_3$	-24.63	+3.40	-10.12	-4.37	-19.75	-1.17	13.51
5	$\text{R}_2\text{Si}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$	-24.41	+4.00	+10.93	-5.35	-19.30	-0.67	13.48
15	$\text{RSiBr}_3$	-23.08	+6.56	+9.75	-6.56	-20.5	0.0	13.33
17	$\text{RSiMe}_2\text{H}^{17)}$	-24.8	+3.4	+10.9	-4.3	-19.1	-0.9	13.9
18	$\text{RSiMe}_2\text{Br}^{17)}$	-23.6	+4.8	+10.4	-5.2	-19.7	-0.7	13.2
19	$\text{RSiMe}_2\text{OMe}^{17)}$	-24.0	+3.8	+10.9	-4.5	-19.1	-1.1	13.1
20	$\text{RSiMe}_2\text{NMe}_2^{17)}$	-25.3	+3.1	+10.9	-4.4	-19.4	-1.5	14.4
21	$\text{RSiMe}_2\text{NHPh}^{17)}$	-24.4	+3.9	+10.7	-4.3	-19.5	-1.0	14.7
22	$[\text{RSiMe}_2]_2$	-24.109	+3.303	+10.527	-4.636	-19.227	-0.969	13.582
23	$\text{RSiMe}_2\text{SiMe}_3$	-24.577	+2.943	+10.666	-4.289	-19.504	-1.402	13.911

Bei einigen der untersuchten (Pentafluorphenyl)silane führten Fernkopplungen zu einer starken Verbreiterung der *o*- und *m*-Fluorsignalgruppen, so daß hier zum Teil nur die *p*-Fluorsignale analysiert werden konnten (Tab. 3).

Tab. 3. Intraanulare Kopplungskonstanten  $J_{2,4}$  und  $J_{3,4}$  (Hz) ( $R = C_6F_5$ )

Nr.	Verbindung	$J_{2,4}$	$J_{3,4}$	<i>N</i>
2	$R_3SiMe$	4.8	− 19.8	
6	$RSi\ddot{A}t_3$	3.4	− 19.1	13.5
7	$R_3SiPh$	5.1	− 19.9	
8	$R_2SiPh_2$	− 4.5	− 19.7	
10	$R_2SiF_2$	+ 6.0	− 18.5	11.5
11	$RSiF_3$	+ 6.5	− 18.1	11.0
12	$R_3SiCl$	+ 5.8	− 19.8	
14	$R_2SiBr_2$	6.3	− 19.8	13.2
16	$R_3SiH$	4.9	− 19.5	12—13

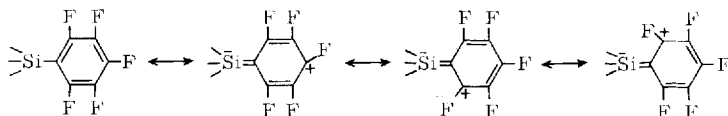
## II. Zusammenhänge zwischen chemischer Verschiebung $\Phi^*$ , Kopplungskonstanten und $\pi$ -Elektronenwechselwirkungen

Die von uns untersuchten Silane und Disilane weisen folgende charakteristischen Bereiche der chemischen Verschiebung  $\Phi^*$  auf (vgl. Tab. 1).

- a)  $\Phi^* = 125 - 129$  ppm für *o*-Fluor-Atome
- b)  $\Phi^* = 159 - 163$  ppm für *m*-Fluor-Atome
- c)  $\Phi^* = 144 - 154$  ppm für *p*-Fluor-Atome

Trotz der zum Teil erheblichen Unterschiede in den  $\Phi^*$ -Werten fällt es schwer, diese Daten durch ein gemeinsames Modell als Funktion von Substituenten-Parametern zu interpretieren.

Beim Vorliegen von (p-d) $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen der Pentafluorphenylgruppe und dem Silicium-Atom sollten folgende mesomere Formen eine Deutung der differierenden  $\Phi^*$ -Werte ermöglichen:



Die aus der Reduzierung der Elektronendichte an den *o*- und *p*-Fluor-Atomen abzuleitende Verschiebung der Signalgruppen dieser Fluor-Atome nach schwächerem Feld ist jedoch allein nicht zur Interpretation dieses Effektes geeignet, da hier die besonders an den *o*-Fluor-Positionen wirksam werdenden induktiven Einflüsse der übrigen Substituenten unberücksichtigt bleiben.

Dennoch fallen zwei gegenläufige Tendenzen auf, die beispielsweise in den a) Methyl- und b) Fluorsubstitutionsserien  $(C_6F_5)_nSiX_{4-n}$ ;  $X = CH_3, F$ ;  $n = 1 - 4$ , zu beobachten sind. Mit zunehmendem Zahlenwert *n* nehmen die  $\Phi^*$ -Werte bei a) ab, bei b) dagegen zu.

Darüber hinaus kann in Serien mit konstantem  $n$  ein überraschend konsistenter Trend in den  $\Phi_{para}^*$ -Werten bei der Variation von  $X$  in  $(C_6F_5)_nSiX_{4-n}$  festgestellt werden.  $\Phi_{para}^*$  nimmt numerisch ab in den folgenden Horizontalreihen.

$n$	$X \rightarrow$
1	$CH_3 \geq C_2H_5 > C_6F_5 > Br > F$
2	$CH_3 \geq C_2H_5 \quad C_6H_5 > C_6F_5 > Br > F$
3	$CH_3 > C_6H_5 > H > C_6F_5 = Br > Cl > F$

Das Auftreten additiver Effekte demonstriert die Verbindungsreihe  $C_6F_5Si(CH_3)_2X$ . Auch hier nimmt  $\Phi_{para}^*$  wie folgt ab:  $CH_3 > H > Br$ .

Weitergehende Aussagen über  $\pi$ -Elektronenwechselwirkungen in den (Pentafluorphenyl)silanen lassen sich nur durch Separierung von induktiven Effekten und Resonanzparametern machen. Hierzu wurden zuerst von Taft und Mitarbb.<sup>26-28)</sup> durch kinetische Messungen an Monofluoraromaten Zusammenhänge zwischen der chemischen Verschiebung  $\delta_F$  und den induktiven ( $\sigma_I$ )- und Resonanz-Parametern ( $\sigma_{R0}$ ) aufgezeigt und später durch semiempirische MO-Rechnungen nach der CNDO/2-Methode<sup>29)</sup> gesichert. Für *p*-Fluorphenyl- und *m*-Fluorphenyl-Derivate erhielten sie folgende Beziehungen<sup>27, 28)</sup>:

$$\delta_{para}^F = -29.5 \sigma_{R0} + 7.1 \sigma_I + 0.60 \quad (3)$$

$$\delta_{meta}^F = \quad \quad \quad + 7.1 \sigma_I + 0.60 \quad (4)$$

Die zufällige Zahlengleichheit der Koeffizienten von  $\sigma_I$  erlaubt es, durch Subtraktion einen Ausdruck zu bilden, der nur noch eine Funktion des Resonanzparameters  $\sigma_{R0}$  sein sollte:

$$|\delta_{para}^F - \delta_{meta}^F| = 29.5 \sigma_{R0} \quad (5)$$

Parshall<sup>30)</sup> verwendete diesen Ausdruck als Detektor der  $\pi$ -Bindungsverhältnisse in Komplexen des Typs  $RPt[P(C_2H_5)_3]_2X$  ( $R = p\text{-}C_6H_4F$ ,  $m\text{-}C_6H_4F$ ;  $X = CH_3$ ,  $C_6H_5$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $J$ ,  $CN$  usw.). Für Pentafluorphenyl-Derivate wurden später von Hogben und Graham<sup>3)</sup> analoge Beziehungen aufgestellt:

$$\Phi_{para} = -49.05 \sigma_{R0} - 16.00 \sigma_I + 153.72 \quad (6)$$

$$\Phi_{meta} = \quad \quad \quad -9.36 \sigma_{R0} - 6.91 \sigma_I + 162.71 \quad (7)$$

Für die Kopplung der *o*- und *p*-ständigen Fluoratome zueinander wurde gefunden:

$$J_{2,4} = 21.00 \sigma_{R0} + 6.21 \sigma_I + 1.88 \quad (8)$$

Die Kopplungskonstanten  $J_{2,4}$  und entsprechend  $J_{2,6}$  waren hierbei linear mit der chemischen Verschiebung des *p*-ständigen Fluoratoms korreliert. Graham und Mitarbb.<sup>4)</sup> verwendeten anschließend erfolgreich die  $J_{2,4}/\Phi_{para}^*$ -Relation zu Aussagen über die  $\pi$ -Elektronenwechselwirkungen des Substituenten  $X$  mit dem Ringsystem in

<sup>26)</sup> R. W. Taft, S. Ehrenson, I. C. Lewis und R. E. Glick, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5352 (1959).

<sup>27)</sup> R. W. Taft, J. physic. Chem. **64**, 1805 (1960).

<sup>28)</sup> R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, K. K. Anderson, I. C. Lewis und G. T. Davies, J. Amer. chem. Soc. **85**, 709, 3146 (1963).

<sup>29)</sup> R. T. C. Brownlee und R. W. Taft, J. Amer. chem. Soc. **92**, 7007 (1970).

<sup>30)</sup> G. W. Parshall, J. Amer. chem. Soc. **88**, 704 (1966).

$C_6F_5X$ -Verbindungen, vornehmlich in Pentafluorphenylphosphin-Derivaten. Zusätzlich gelang es, die chemischen Verschiebungen der *o*-Fluoratome mit Allred-Rochow-Elektronegativitäten in Beziehung zu setzen<sup>3)</sup>.

Im folgenden prüfen wir, inwieweit die angeführten Kriterien mit den Daten der (Pentafluorphenyl)silane und -disilane korrespondieren.

Durch Umformen der Beziehungen (6) und (7) resultiert eine Gleichung (9), die ausschließlich vom Resonanzparameter  $\sigma_{R0}$  abhängig ist:

$$\Phi^*_{meta} = 0.4319 \cdot \Phi^*_{para} - 11.8238 \cdot \sigma_{R0} + 96.3319 \quad (9)$$

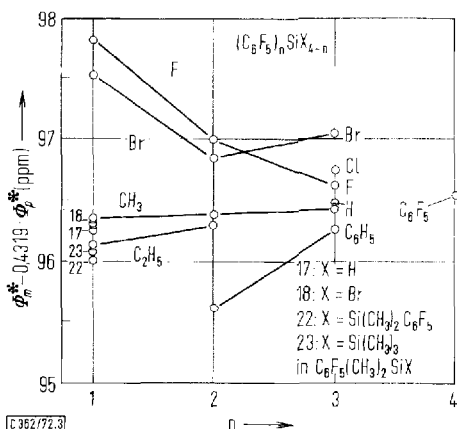


Abb. 3. Abhängigkeit des  $(\Phi^*_m - 0.4319 \cdot \Phi^*_p)$ -Wertes vom Substitutionsgrad  $n$  in Silanen des Typs  $(C_6F_5)_nSiX_{4-n}$

Die unterschiedliche Steigung der resultierenden Kurven demonstriert deutlich die verschiedenen  $\pi$ -Donatoreigenschaften der Substituenten am Siliciumatom. Aus (9) könnte unter ausschließlicher Berücksichtigung der Resonanzparameter  $\sigma_{R0}$  folgende  $\pi$ -Donor-Reihe aufgestellt werden:



Werden dagegen die  $\sigma_I$ -Werte<sup>31)</sup> mit in Betracht gezogen, kann der Beitrag des induktiven Effektes unter Umständen zu einer vollständigen Umkehrung der angegebenen Reihenfolge führen, wie im folgenden untersucht wird.

Korreliert man  $J_{2,4}$  der hier diskutierten Silane und Disilane (Tabb. 2 und 3) mit den chemischen Verschiebungen  $\Phi^*_{para}$ , so findet man durch lineare Regressionsanalyse folgende Beziehung:

$$\begin{aligned} J_{2,4} &= 57.883 \pm 0.072 - (0.357 \pm 0.000) \cdot \Phi^*_{para} \\ \text{r.m.s.} &= 0.329 \pm 0.053 \\ \text{Korrelationskoeffizient} &= -0.963 \end{aligned} \quad (10)$$

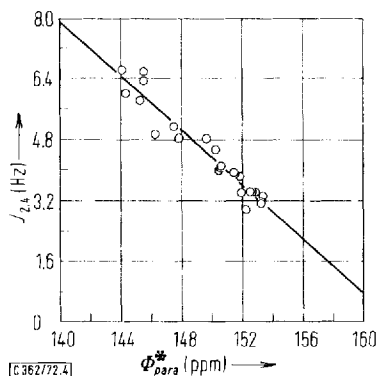
In Tab. 4 und Abb. 4 sind die experimentell ermittelten Daten mit den nach (10) erhaltenen Werten verglichen.

<sup>31)</sup> R. W. Taft und I. C. Lewis, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2436 (1958).



Tab. 4. Korrelation:  $J_{2,4} = 57.883 \pm 0.072 - (0.357 \pm 0.000) \Phi^*_{para}$  ( $F$  = Abweichung von (10))

Nr.	Verbindung (R = C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	$\Phi^*_{para}$ gef.	$J_{2,4}$ gef.	$J_{2,4}$ ber.	$F(J_{2,4})$ %
2	R <sub>3</sub> SiMe	147.88	4.8	5.075	5.73
3	R <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub>	150.62	4.08	4.097	0.41
4	RSiMe <sub>3</sub>	152.90	3.40	3.282	-3.46
5	R <sub>2</sub> SiÄt <sub>2</sub>	150.55	4.00	4.122	3.04
6	RSiÄt <sub>3</sub>	152.56	3.4	3.404	0.11
7	R <sub>3</sub> SiPh	147.56	5.1	5.189	1.75
8	R <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	150.31	4.5	4.207	-6.51
10	R <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub>	144.39	6.0	6.321	5.36
11	RSiF <sub>3</sub>	144.14	6.6	6.411	-2.87
12	R <sub>3</sub> SiCl	145.33	5.8	5.986	3.20
14	R <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	145.58	6.3	5.896	-6.41
15	RSiBr <sub>3</sub>	145.57	6.56	5.900	-10.06
16	R <sub>3</sub> SiH	146.34	4.9	5.625	14.80
17	RSiMe <sub>2</sub> H	152.0	3.4	3.604	5.99
18	RSiMe <sub>2</sub> Br	149.7	4.8	4.425	-7.81
19	RSiMe <sub>2</sub> OMe	151.9	3.8	3.639	-4.22
20	RSiMe <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	153.3	3.1	3.100	1.28
21	RSiMe <sub>2</sub> NHPh	151.5	3.9	3.782	-3.02
22	[RSiMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	153.44	3.303	3.090	-6.46
23	RSiMe <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	152.33	2.943	3.486	18.45

Abb. 4. Korrelation der Kopplungskonstanten  $J_{2,4}$  mit der chemischen Verschiebung  $\Phi^*_{para}$  in (Pentafluorphenyl)silanen und -disilanen

Nach den von *Hogben* und *Graham* an anderen Verbindungsklassen ermittelten Kriterien<sup>3)</sup> sind  $\pi$ -Akzeptorgruppierungen durch niedrige  $\Phi^*_{para}$ - und hohe  $J_{2,4}$ -Werte,  $\pi$ -Donorsysteme dagegen durch hohe  $\Phi^*_{para}$ - und negative  $J_{2,4}$ -Werte charakterisiert. Da bei den hier untersuchten Silanen und Disilanen durch iterative Berechnungen ausschließlich positive Zahlenwerte für  $J_{2,4}$  resultierten, muß den Silylgruppierungen in allen Fällen eine  $\pi$ -Akzeptorwirkung bezüglich des Pentafluorphenylringsystems zugeordnet werden. Aus Tab. 4 und Abb. 4 läßt sich folgende relative Reihenfolge der  $\pi$ -Akzeptorstärke herleiten:

SiF<sub>3</sub> > SiBr<sub>3</sub> > SiRBr<sub>2</sub> > SiR<sub>2</sub>F > SiR<sub>2</sub>Cl > SiR<sub>2</sub>Ph > SiR<sub>2</sub>H > SiR<sub>2</sub>Me > SiMe<sub>2</sub>Br > SiRPh<sub>2</sub> > SiRMe<sub>2</sub> > SiRÄt<sub>2</sub> > SiMe<sub>2</sub>NHPh > SiMe<sub>2</sub>OMe > SiMe<sub>3</sub> > SiMe<sub>2</sub>H > SiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>R > SiMe<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> > SiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)

Die fluorresonanzspektroskopische Untersuchung von Verbindungen des Typs C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>SiXYZ stellt sich somit als eine einfache Methode zur vergleichenden Einordnung der  $\pi$ -Akzeptorwirkung von Silylgruppen SiXYZ dar. Sie scheint den bisher durchgeführten Messungen an *p*- und *m*-(Fluorphenyl)silanen, FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SiXYZ<sup>32)</sup>, überlegen zu sein, da hier alle Informationen aus jeweils nur einem Spektrum und damit unter den gleichen äußeren Bedingungen zu gewinnen sind. Wie die Mehrzahl der bisher angewandten Meßmethoden<sup>18)</sup> erlaubt sie es jedoch nicht, Aussagen über das Ausmaß der (p-d) $\pi$ -Wechselwirkungen zu machen. Als limitierende Faktoren wirken beispielsweise die interanularen  $J_{\text{FF}}$ -Kopplungen und die  $J_{\text{FH}}$ -Fernkopplungen<sup>19)</sup>, deren Auftreten auf eine Hinderung der intramolekularen Rotation hindeutet. Damit im Einklang sind die größten Abweichungen von den Beziehungen (9) und (10) bei den Tris(pentafluorphenyl)silanen (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiX oder bei Silanen, in denen neben der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppe weitere raumerfüllende Substituenten, z.B. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Br, auftreten, zu beobachten.

## Experimenteller Teil

Tab. 5. Darstellung der (Pentafluorphenyl)silane und -disilane nach der Literatur

Nr.	Verbindung	Reinigungs-Methode	Sdp./Torr (Schmp.)	Literatur
1	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Si	c	(248—250°)	7, 9)
2	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiCH <sub>3</sub>	a	305°/750 (88.5—89°)	10)
3	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	a	250°/750 (31.5—32°)	10)
4	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	b	165°/760	8)
5	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	a	90°/0.4	14, 16)
6	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	a	225°/760	16)
7	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	a	180°/0.6 (149°)	10)
8	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	a	175°/0.2 (152°)	10)
9	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiF	a	118—120°/0.1	16)
10	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub>	b	207°/760	14, 16)
11	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> SiF <sub>3</sub>	b	102°/760	16)
12	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	a	(91—93°)	11—13)
13	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiBr	a	(83—85°)	13)
14	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	a	110°/0.6	14, 16)
15	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> SiBr <sub>3</sub>	a, b	210°/760	14, 16)
16	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiH	c	(135°)	11—13)
17	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H	a	157°/685	17)
18	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br	a	56°/1	17)
19	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	a	45°/2	17)
20	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	a	49°/1.2	17)
21	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	a	114°/1.2	17)
22	[C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si] <sub>2</sub>	a	86—87°/0.05 (32.5—33°)	15)
23	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	a	95—97°/10	15)

Reinigungsverfahren: a mehrfache Destillation i. Vak., b fraktionierende Destillation bei Normaldruck, c Sublimation i. Vak.

<sup>32)</sup> J. Lipowitz, J. Amer. chem. Soc. **94**, 1582 (1972).

*Spektroskopische Untersuchungen:* Die flüssigen Substanzen wurden zu 50% (v/v), die Festkörper bis zur Sättigung in  $\text{CCl}_4$  gelöst, die Proben entgast und i. Vak. abgeschmolzen. Die Spektren wurden im Frequenz-Sweep-Verfahren mit der Sweepgeschwindigkeit 0.05 Hz/s im Maßstab 1 Hz/cm aufgenommen. Locksignale waren TMS ( $\delta_{\text{H}} = 0.0$  ppm) und 1,1,2,2-Tetrachlor-3,3,4,4-tetrafluorocyclobutan ( $\Phi = 114.2$  ppm)<sup>33)</sup>. Durch elektronische Zählung der Frequenzen wurde eine Genauigkeit von  $<0.1$  Hz erreicht. Für die iterativen Berechnungen der Spinsysteme wurden jeweils drei Spektren unter gleichen Bedingungen aufgenommen und die erhaltenen Werte gemittelt. Zur Aufnahme der Spektren dienten das Varian-Gerät HA 100 und die Bruker-Geräte HX 60 und HX 90.

*Computer-Rechnungen:* Die Kernresonanzspektren wurden mit den LAOCOON-4-, -7- und -8-Spin-Versionen<sup>34,35)</sup> auf dem ICL-Computer in Norwich/England, dem Atlas-Computer des SCR und dem Siemens-Rechner 4004 in Düsseldorf berechnet. Zeichnungen lieferte das Programm VLPLOT<sup>36)</sup> mit dem Calcomp-Plotter des Siemens Rechenzentrums in Düsseldorf.

<sup>33)</sup>  $\Phi^*$  ist die auf  $\text{CFCl}_3$  berechnete, gegen Sekundärstandards gemessene chemische Verschiebung des Fluors in ppm (positives Vorzeichen für zunehmende Feldstärke).  $\Phi$  ist die analog definierte, direkt gegen  $\text{CFCl}_3$  als Primärstandard gemessene chemische Verschiebung des Fluors.

<sup>34)</sup> G. Hägele, Programm LDC8, 8-Spin LAOCOON-Version.

<sup>35)</sup> R. K. Harris und J. Stokes, Privatmitteilung, 4- bzw. 7-Spin-LAOCOON-Versionen.

<sup>36)</sup> G. Hägele, Programm VLPLOT, Zeichnung von Lorentz-, Strich- und Überlagerungsspektren.