

Bildung und Reaktionen von *O*-Stannyl- und *O*-Silylsemidionen

Bernd Schroeder¹⁾, Wilhelm P. Neumann²⁾* und Horst Hillgärtner

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund,
D-4600 Dortmund-Hombruch, Postfach 500

Eingegangen am 10. April 1974

Semidione $RC^*(OMMe_3)-COR$, $M = C, Si, Sn$, $R = Ph, Me$, entstehen aus Radikalen MMe_3^* und Benzil bzw. Biacetyl. $M = Sn$ bedingt Pentakoordination mit der zweiten Carbonylgruppe und damit die *cis*-Strukturen **2c** bzw. **4**. **2c** reagiert mit weiterem Me_3Sn^* einheitlich zum *cis*-Bis(stannyloxy)stilben **7**. Mit $M = Si$ liegt dagegen die *trans*-Form **11** vor, weiteres Me_3Si^* führt ausschließlich zum *trans*-Bis(silyloxy)stilben **10**. Analog bildet 1,3-Diphenylpropantrion mit Me_3Sn^* nicht das Semitriion-Anion-Radikal **16** oder den Sechsring **14**, sondern das Sn-haltige Fünfring-Semidion **15**. ESR-Daten der beschriebenen Radikale werden angegeben.

Formation and Reactions of *O*-Stannyl and *O*-Silylsemidiones

Semidiones $RC^*(OMMe_3)-COR$, $M = C, Si, Sn$, $R = Ph, Me$, are formed from radicals MMe_3^* and benzil or biacetyl, respectively. $M = Sn$ produces, by pentacoordination with the second carbonyl group, the *cis*-structures **2c** or **4**, respectively. **2c** reacts with additional Me_3Sn^* uniformly to the *cis*-bis(stannyloxy)stilbene **7**. With $M = Si$, however, the *trans*-structure **11** is preferred. Further reaction with $SiMe_3^*$ gives only the *trans*-bis(silyloxy)stilbene **10**. Starting from 1,3-diphenylpropanetrione and Me_3Sn^* , we observed neither the semitriene anion-radical **16** nor the six-membered ring **14**, but the Sn-containing five-membered semidione **15**. E.s.r. data of the described radicals are given.

Radikalische Additionen an Carbonylgruppen sind seltener als solche an olefinische Doppelbindungen. Die stärkere π -Bindung der $C=O$ -Gruppe im Vergleich zur $C=C$ -Gruppe (75 bzw. 59 kcal/mol^{3,4)} ist dabei wichtig.

So konnten wir unter gleichen Bedingungen leicht Olefine⁵⁾, schwieriger Aldehyde, nicht aber Ketone (Aceton, Methyläthylketon und Benzophenon)^{6,7)} radikalisch hydrostannieren. Offenbar lag das intermediäre Radikal **1**, Gl. (1), für die anschließend erhoffte bimolekulare Wasserstoffabstraktion in zu geringer Konzentration vor, durch langsame Bildung oder raschen reversiblen Zerfall.

¹⁾ Teil der Dissertation, Univ. Dortmund 1973.

²⁾ Teil eines Hauptvortrages bei der „Groupe d'Études de la Chimie Organométallique“ (GECOM) der Société Chimique de France, Aix-en-Provence, 19. Mai 1973.

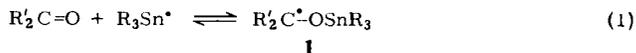
³⁾ Gemessen für Aceton: R. Walsh und S. W. Benson, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3480 (1966).

⁴⁾ S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, J. Wiley, New York 1968.

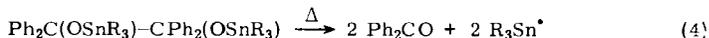
⁵⁾ Übersicht: W. P. Neumann, Die Organische Chemie des Zinns, F. Enke, Stuttgart 1967; The Organic Chemistry of Tin, J. Wiley, London 1970.

⁶⁾ E. Heymann, Diplomarbeit, Univ. Gießen 1963, im Ergebnis berichtet I. c.⁵⁾

⁷⁾ Unter anderen Bedingungen (Belichtung) konnten Ketone hydrostanniert werden: M. Pereyre und J. Valade, C. R. Acad. Sci. **258**, 4785 (1964).



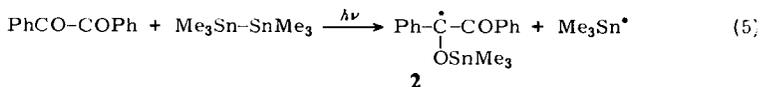
Seit kurzem sind nun, neben den Organozinnhydriden, weitere günstige Quellen für Stannylradikale in den Distannanen und den Bisstannyläthern des Benzpinacols^{8,9)} verfügbar, Gl. (2)–(4):



Da Stannylradikale R_3Sn^* nützliche Reagentien zur Untersuchung radikalischer Mechanismen sind^{5,10)}, erschien uns ein erneutes Studium der Carbonylgruppe und der Nachweis der Radikale **1** wünschenswert.

Nachfolgend berichten wir über Ergebnisse mit α -Diketonen und verwandten Verbindungen. Die daraus gebildeten Radikale vom Typ **1** sollten wegen der möglichen Mesomeriestabilisierung relativ langlebig sein und im Gleichgewicht (1) in erhöhter Konzentration vorliegen. Dabei werden zum Vergleich auch Radikale R_3Si^* und R_3C^* herangezogen¹¹⁾.

Belichtet man Benzil, dessen Triplett-Energie nur 54 kcal/mol beträgt¹²⁾, in Gegenwart von Distannan, so könnte durch $\text{S}_{\text{H}}2$ -Reaktion das Semidion **2** entstehen, Gl. (5). Tatsächlich erscheint dessen ESR-Spektrum, Abb. 1, sofort und kann selbst bei 20°C noch mehrere Stunden nach Abschalten der Lichtquelle beobachtet werden.



Die überraschende Stabilität beruht sicher auf der Mesomerie mit der zweiten Carbonylgruppe und dem aromatischen System: Biacetyl, analog umgesetzt, bildet zwar ein entsprechendes Radikal **4**, jedoch verschwindet dessen ESR-Signal, s. Tab. 1, beim Abschalten der Lichtquelle sofort. Das ESR-Spektrum von **2** zeigt neben dem Hauptsignal schwächere Satelliten, die auf Kopplung des einsamen Elektrons mit den beiden Isotopen ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn beruhen, siehe Abb. 1. Es läßt sich nur interpretieren, wenn die Spindichten in beiden Phenylkernen gleich groß sind, d. h. wenn beide Carbonyl- und beide Phenylgruppen jeweils gleichartig vorliegen.

⁸⁾ H. Hillgärtner, B. Schroeder und W. P. Neumann, J. Organomet. Chem. **42**, C 83 (1972).

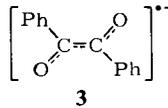
⁹⁾ H. Hillgärtner, W. P. Neumann und B. Schroeder, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

¹⁰⁾ J. Hollaender, W. P. Neumann und Hch. Lind, Chem. Ber. **106**, 2395 (1973), dort frühere Zitate. Siehe auch K. U. Ingold und B. P. Roberts, Free Radical Substitution Reactions, J. Wiley, London 1971.

¹¹⁾ Nach Abschluß unserer Arbeiten^{1,2)} veröffentlichten J. Cooper, A. Hudson und R. A. Jackson, J. C. S. Perkin II **1973**, 1933, Angaben zum gleichen Thema und kündigten genauere Untersuchungen an.

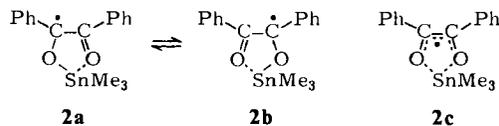
¹²⁾ N. J. Turro, Molecular Photochemistry, S. 132, Benjamin, New York 1967.

Dann sind jeweils magnetisch äquivalent: 4 *o*-Protonen, 4 *m*-Protonen und 2 *p*-Protonen. Die berechnete Multiplizität von 75 Linien kann nicht beobachtet werden, denn die Linienbreite und Überlagerungen verringern im gemessenen wie im simulierten Spektrum, Abb. 1, diese Zahl auf etwa die Hälfte (ohne Sn-Kopplungen).



Das Radikal-Anion **3** ist hier auszuschließen, da sein bekanntes ESR-Spektrum¹³⁾ anders aussieht (Tab. 11⁴⁾) und keine Kopplung zu Sn-Isotopen enthält. Das gefundene Verhältnis $a(^{119}\text{Sn})/a(^{117}\text{Sn}) = 1.044$ deckt sich befriedigend mit dem theoretischen Wert 1.046. Dies und das Intensitätsverhältnis Hauptsignal/Satelliten schließen auch Täuschungen durch ¹³C-Kopplungen aus.

Damit ist für **2** ein rascher Wechsel des Stanylrestes $2\mathbf{a} \rightleftharpoons 2\mathbf{b}$ oder ein völliger Valenzausgleich $2\mathbf{c}$ zu erörtern¹⁵⁾. Aus den nachfolgenden Gründen dürfte $2\mathbf{c}$ am wahrscheinlichsten sein und wird deshalb von uns bevorzugt.



Prinzipiell ist anstatt $2\mathbf{a}-\mathbf{c}$ auch ein Ionenpaar oder Kontaktionenpaar zu erörtern¹⁶⁾. So könnten ebenfalls die (relativ kleinen) Sn-Kopplungen gedeutet werden. Jedoch wäre wegen der dann zu erwartenden Gleichgewichte eine Abhängigkeit des ESR-Signals, besonders der Sn-Kopplungen, vom Lösungsmittel und von der Temperatur zu erwarten. Diese liegt nicht vor: **2** zeigt, abgesehen vom normalen Temperatureffekt, bei 23 bis -99°C ein identisches Spektrum. Dasselbe Ergebnis lieferte die zu **2** analoge Triäthylzinnverbindung in einer Meßreihe bei 23 bis -99°C . Spektren in Benzol und Äther sind identisch. Zugabe von Pyridin ändert das Spektrum nicht.



¹³⁾ R. Dehl und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **39**, 1793 (1963).

¹⁴⁾ Messungen an Benzil in Gegenwart von Bu_3Sn^* , erzeugt durch Belichtung von $\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{SnBu}_3$ in $t\text{Bu}_2\text{O}_2$ ¹¹⁾, führten zu einem ESR-Signal, das etwa die bekannten Werte¹³⁾ für **3** lieferte und mit der Bemerkung „Radical anion?“ und der Formel für **3** versehen wurde. Über Sn-Kopplungen und Kontrolle durch Simulierung wird nicht berichtet. Wiederholung des Versuches mit den l. c.¹¹⁾ angegebenen Bedingungen lieferte uns ein Signal mit (im Verhältnis zu **2**) weniger und recht breiten Linien. Ob nun die sperrigen Bu_3Sn -Reste die Beweglichkeit behindern und damit die Entartung des Signals von **2** hervorrufen oder die dort vielleicht größere Bindungslänge Sn—O tatsächlich zur Bevorzugung des freien Ions **3** führt, können wir noch nicht entscheiden.

¹⁵⁾ Die hierfür nötige Pentakoordination am Sn ist durch andere Beispiele hinreichend bekannt⁵⁾.

¹⁶⁾ Siehe hierzu z. B. 16a) G. A. Russell und R. D. Stephens, J. Phys. Chem. **70**, 1320 (1966). — 16b) Übersicht: E. T. Kaiser und L. Kevan, Radical Ions, J. Wiley, New York 1968.

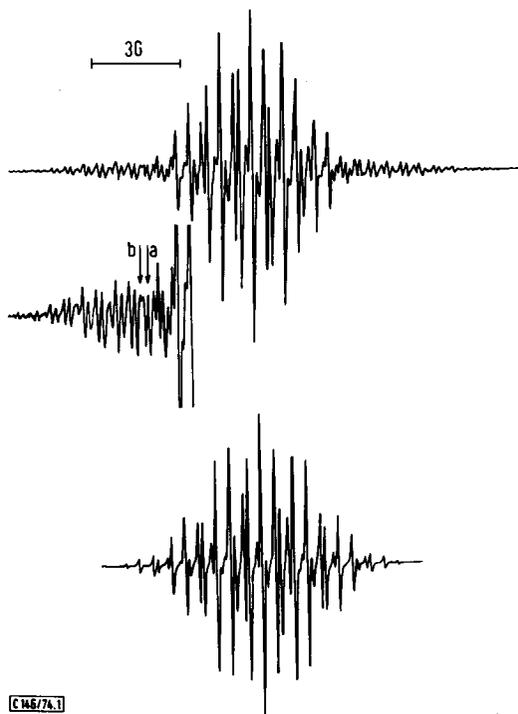
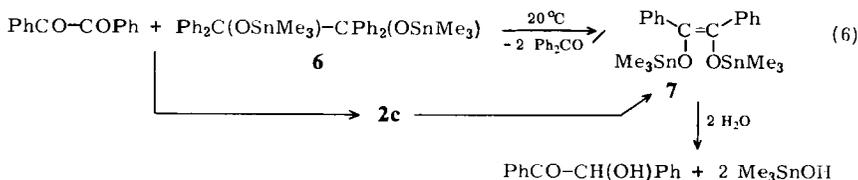


Abb. 1. ESR-Spektrum von **2c**. Oben: Original-Spektrum; Mitte: Verstärkung der Sn-Satelliten, a) Zentralsignal des ^{117}Sn , b) des ^{119}Sn ; unten: Simulation (Lorentz-Kurve, ohne Sn-Satelliten) mit den *a*-Werten aus Tab. 1 (Linienbreite 0.1 G)

Auch bei **4** liegt die *cis*-Form vor, durch den Stannylrest stabilisiert. Die Größe der Kopplung der CH_3 -Protonen, siehe Tab. 1, spricht klar hierfür¹⁷⁾. Beim freien Radikal-Anion **5** ist nämlich neben der großen Kopplungskonstante der *cis*-Form die weit kleinere der *trans*-Form bekannt¹⁸⁾.

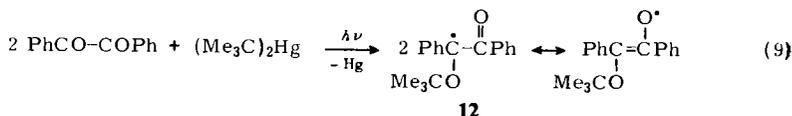
Bisher gelang es nicht, gemäß Gl. (5) ein reines Zerfalls- oder Abfangprodukt zu isolieren. Setzten wir dagegen äquimolare Mengen Benzil und Bisstannyläther des Benzpinacols (**6**) um, so beobachteten wir schon ohne Belichtung bei 20°C das kräftige ESR-Signal von **2c**, und wir isolierten den Trimethylstannyl-enoläther von *O*-(Trimethylstannyl)benzoin (**7**), Gl. (6). Er ist sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit, beim Stehenlassen in offener Schale entsteht rasch Benzoin.



¹⁷⁾ Sn-Kopplungen sind hier qualitativ feststellbar, jedoch nicht quantitativ auswertbar.

¹⁸⁾ G. A. Russell, E. R. Talaty und M. C. Young, J. Phys. Chem. **70**, 1321 (1966).

Zur Sicherung unserer Aussage über **11** ließen wir *tert*-Butylradikale auf Benzil einwirken und beobachteten im ESR-Spektrum **12**, mit identischen Parametern wie **11**, Tab. 1, Gl. (9). Dies bestätigt die kovalente Bindung von Me_3Si in **11**.



Tab. 1. ESR-Kopplungsparameter a (Gauß) und Spindichten ρ^a

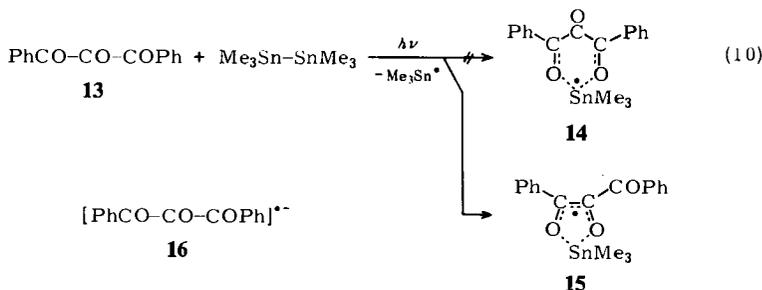
2c	a_o 1.09 (Quintett), ρ 0.048; a_m 0.47 (Quintett), ρ 0.021; a_p 1.54 (Triplet), ρ 0.068 ^{b)} ; $a(^{117}\text{Sn})$ 7.26; $a(^{119}\text{Sn})$ 7.58
3	a_o 0.99; a_m 0.36; a_p 1.12 ¹³⁾
4	a 7.87 (Septett), ρ 0.281
5	<i>cis</i> -Form: a 7.0, <i>trans</i> -Form: a 5.6 ¹⁸⁾
11	$a_o = a_p$ 2.9 (Quartett); a_m 1.0 (Triplet) ^{c) 20)}
12	$a_o = a_p$ 2.9 (Quartett); a_m 1.0 (Triplet) ^{c)}
15	$a_o = a_p$ 2.25 (Quartett); a_m 0.45 (Triplet) ^{c)}
16	$a_o = a_p$ 1.04; a_m 0.34 ²¹⁾

a) Ber. mit $Q_{\text{CH}}^{\text{H}} = -22.5$ G bzw. $B_{\text{CCH}_3}^{\text{H}} = 28$ G.

b) Beide Phenylkerne koppeln gleichartig.

c) Nur ein Phenylkern koppelt meßbar.

Überträgt man die am Benzil gemachten Beobachtungen auf 1,3-Diphenylpropantrion **13**, so kommen für das Addukt eines Stannylradikals Strukturen **14** und **15** in Frage. Belichteten wir **13** in Gegenwart von Distannan, Gl. (10), so beobachteten wir ein starkes ESR-Signal, das eindeutig für **15** spricht. Nur die Protonen des einen Phenylrings koppeln. Läge **14** oder das Radikal-Anion **16**²¹⁾ vor, müßten beide Phenylkerne magnetisch äquivalent sein.



15 kann dadurch begünstigt sein, daß neben der vollständigeren Bindungsdelokalisierung die an Sn gebundenen O-Atome weiter voneinander entfernt sind (2.84 Å am Modell) als in **14** (2.56 Å). Das Radikal-Anion **16**²¹⁾ kann wegen seiner Kopplungsparameter, siehe Tab. 1, hier völlig ausgeschlossen werden. Das Entstehen von **15** stellt eine weitere Stütze für Struktur **2c** dar.

20) I. c.¹¹⁾ wird angegeben $a_o = a_p = 3.0$, $a_m = 1.1$.

21) G. A. Russell und S. A. Winter, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6623 (1967).

Wir danken Prof. Dr. B. Schrader und Dipl.-Chem. B. Menzebach für Raman-Spektren und deren Diskussion, Dipl.-Chem. J. Kwiatkowski für die Erstellung des Rechnerprogramms zur Simulierung der ESR-Spektren, Frau D. Latzke und Fräulein E. Rolle für geschickte experimentelle Mitarbeit, dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung (*Landesamt für Forschung*) des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, für Sachbeihilfen und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Chemikalien.

Experimenteller Teil

Luftempfindliche Stoffe wurden unter Schweißargon gehandhabt. Bezüglich der Methodik vgl. frühere Mitteilungen^{10, 19}. Folgende Geräte wurden für Analysen benutzt: IR (Perkin-Elmer 125 bzw. 457), Raman (Coderg PHO), NMR (Varian A 60 D), MS (Varian CH 5 und CH 7). Für ESR-Messungen diente das X-Band-Gerät Varian E6 mit 100 kHz-Modulation, mit selbstgebaute Belichtungseinrichtung (Quarz-Lichtleiterstab). Lampen: Hanau TQ 150, Tageslichtlampen Philips HPL 125 und HPL-N 125. Die ESR-Spektren wurden in Benzol bei 25°C (Tab. 1), bei tiefen Temperaturen in Äther oder Toluol aufgenommen. Sie wurden mittels des von J. Kwiatkowski im Hause erstellten Rechenprogramms simuliert (Strichspektren, Lorentz- und Gauß-Kurven wahlweise).

α,β-Bis(trimethylstannyloxy)stilben (7): Zu 13.3 g (19.2 mmol) **6** in 150 ml Benzol werden 4.03 g (19.2 mmol) Benzil in 30 ml Benzol getropft und 24 h bei 20°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 20°C i. Vak. wird der feste Rückstand in einer Argonfritte durch mehrmaliges Waschen mit Cyclohexan von gebildetem Benzophenon befreit. Durch Umkristallisieren erhält man 3.20 g (57%) **7** (weitere Ausbeute in der Mutterlauge), blaßgelbe Kristalle, Schmp. 85–87°C (aus n-Hexan).

¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ 7.20 und 7.95 (mc, Ar-H), 0.10 (s, CH₃, *J*(¹¹⁷Sn) 55 Hz, *J*(¹¹⁹Sn) 57.5 Hz). — MS (70 eV): *m/e* = 540 (6%, M⁺), 375 (12%) PhCOC(OSnMe₃)Ph⁺, 165 (100%) SnMe₃⁺.

C₂₀H₂₈O₂Sn₂ (537.8) Ber. C 44.67 H 5.25 Gef. C 44.62 H 5.34

Hydrolyse von 7: 0.43 g (0.8 mmol) **7** werden 1 h der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Oft tritt schon nach etwa 30 s eine deutlich exotherme Reaktion ein. Aus Äthanol erhält man 0.14 g (84%) Benzoin (IR), Misch-Schmp. 133°C.

O-(Trimethylstannyl)benzoin (8): 3.18 g (15.0 mmol) Benzoin und 7.08 g (30.0 mmol) Me₃SnN₃ werden in 30 ml Äther 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Stannylamin werden i. Vak. bei 20°C entfernt, der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert: 4.17 g (74%) **8**, blaßgelbe Kristalle, Schmp. 60–62°C.

¹H-NMR (CH₂Cl₂): 7.20 und 7.88 (mc, Ar-H), 6.13 (s, CH), 0.33 (s, CH₃, *J*(¹¹⁷Sn) 55 Hz, *J*(¹¹⁹Sn) 57.5 Hz). — MS (70 eV): *m/e* = 361 (11%) PhCH(OSnMe₂)COPh⁺, 271 (34%) PhCHOSnMe₃⁺, 165 (77%) SnMe₃⁺, 105 (100%) PhCO⁺. In Pyridin als Lösungsmittel erhält man das gleiche Produkt.

C₁₇H₂₀O₂Sn (375.0) Ber. C 54.45 H 5.38 Gef. C 54.13 H 5.57

Reaktionen mit 1,3-Diphenyl-1,2,3-propantrion (13): Wasserfreies **13** wurde nach bekannter Weise dargestellt²²) und gemäß Gl. (10) in Gegenwart von Me₆Sn₂ im ESR-Gerät bestrahlt. Präparative Umsetzungen mit **6**, wobei ebenfalls das ESR-Signal von **15** zu beobachten ist, sind in Arbeit.

²²) Org. Syn. Coll. Vol. II 1969, 244.