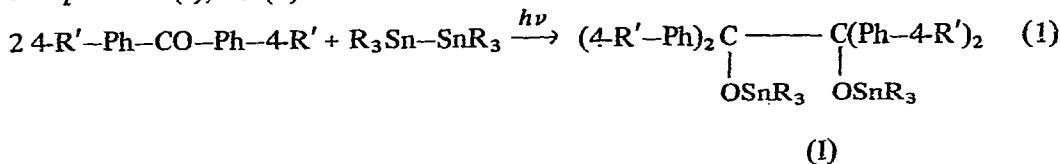


Preliminary communication

Photochemische Darstellung von (substituierten) Bisstannyl-benzpinakolen, sowie zur thermischen Dissoziation von Benzpinakol-Derivaten in freie Radikale $\text{Aryl}_2\dot{\text{C}}\text{OR}$

HORST HILLGÄRTNER, BERND SCHROEDER und WILHELM P. NEUMANN
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund, Dortmund (Deutschland)
 (Eingegangen den 11. Juli 1972)

Beim Belichten von Diarylketonen und Distannanen (Tageslichtlampe Philips HPL 125 W oder besser Hg-Hochdrucklampe Hanau TQ 150) in Benzol bei 20–25° erhielten wir in guten Ausbeuten (z.B. 82%) die unseres Wissens bisher nicht beschriebenen Bisstannyl-benzpinakole (I), Gl. (1):



Offenbar wird das Keton zum Triplett-Zustand aktiviert und abstrahiert dann ein Stannylradikal aus dem Distannan (S_H 2-Reaktion). Wird nämlich zum Benzophenon (Triplett-Energie 69 kcal/Mol) etwas Naphthalin (Triplettenergie 61 kcal/Mol) als Quencher zugesetzt, so wird die Umsetzung nach (1) stark gehemmt. Ausserdem konnten schon bei -5° die intermediären Radikale $\text{Ar}_2\dot{\text{C}}\text{OSnR}_3$ ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Dissoziation nach Gl. (2) ist hier zu vernachlässigen). Struktur (I) folgt aus IR- und NMR-Spektren (keine Vinylprotonen, kein $\text{R}_3\text{C-H}$, nur ein Me_3Sn -Signal, keine C=C -Gruppen). Eine chinoide Struktur (II), wie sie analog beim "Hexaphenyläthan" bewiesen wurde¹, ist also auszuschliessen.

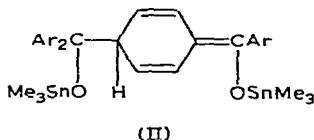
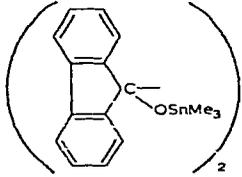


Tabelle 1 enthält die so gewonnenen Verbindungen (I). Sie sind kristallin, farblos und unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit beständig. Jedoch sind ihre Lösungen in unpolaren Solventien schon bei 20°, stärker beim gelinden Erwärmen, kirschtrot, seltener

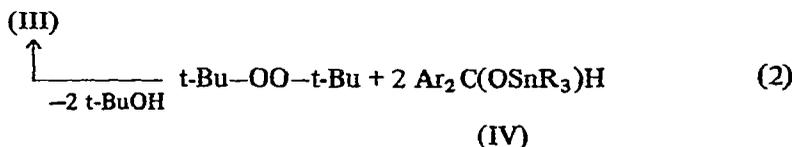
TABELLE 1

VERBINDUNGEN (I), GEMÄSS GL. (1) DARGESTELLT

(I)	Zers. P. (°C) (unter Ar)	NMR-Daten (in CH ₂ Cl ₂)				
		R' δ (ppm)	Aryl δ (ppm) ^a	R δ (ppm)	J(¹¹⁷ Sn) (Hz)	J(¹¹⁹ Sn)
R = Me R' = H	122–124	—	7.25	0.08	56.0	58.6
R = Et R' = H	98–100	—	7.25	1.00 ^a	—	—
R = Me R' = Me	115–117	2.28	7.10	0.07	56.0	58.5
R = Me R' = CMe ₃	126–128	1.27	7.20	0.02	55.5	58.0
R = Me R' = OMe	116–118	3.80	7.08	0.09	56.0	58.5
	151–153	—	7.25	–0.18	56.5	59.0

^a Multiplett

gelb-orange. Ursache ist die Dissoziation zu den überraschend stark stabilisierten Radikalen (III), Gl. (2). Bei stärkerem Erhitzen, in Benzol etwa auf 60–70°, fragmentieren die Radikale (III) unter Entfärbung (etwa nach 3 Stdn.), wobei letztlich das Ausgangsketon und das Distannan zurückerhalten werden. Dieselben Radikale (III) entstehen beim Belichten von *t*-Butylperoxid und dem entsprechenden Alkoxid (IV) im ESR-Spektrometer.



Über die Verwendung von (I) als günstige Quelle für Stannyl-radikale und die infolge der hohen Reaktivität von (I) zahlreichen Umsetzungen dieser Stoffklasse berichten wir an anderer Stelle.

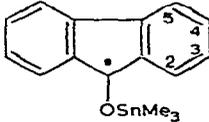
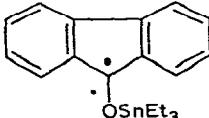
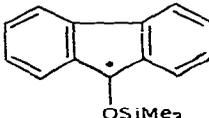
Die überraschend leichte Dissoziation von (I) warf die Frage auf, unter welchen Strukturbedingungen Benzpinakole überhaupt zur Dissoziation in Radikale neigen. Bei (I) spielt neben der Stabilisierung des Radikals (III) durch Mesomerie mit den Aryl- und Stannyl-Gruppen (siehe Kopplungskonstanten in Tabelle 2) sicherlich der am Modell deutliche sterische Druck in (I) eine Rolle, der den Übergang der beiden *sp*³-C-Atome in den *sp*²-Zustand erleichtert (siehe hierzu Ref. 2). Die zu (I) analoge Si-Verbindung (V)^{*} ist bekannt^{3,4}, aufgrund von Farberscheinungen³ bzw. anderer qualitativer Beobachtungen⁶ wurde bereits eine Dissoziation in Radikale vermutet. Wir konnten nun bei 80° die Radikale (VI) ESR-spektroskopisch vermessen^{**} (und analoge Radikale, siehe Tabelle 2)

* Auch hier wird eine chinoide Struktur ausgeschlossen³.

** Das zu (VI) analoge Dimethyl-radikal konnte bei –40° nach Einwirkung von Silylradikalen auf Aceton ESR-spektroskopisch untersucht werden⁵.

TABELLE 2

ESR-SPEKTREN DER RADIKALE (III) BZW. (VI), KOPPLUNGSKONSTANTEN $a(G)$ UND SPINDICHTEN ρ ^{6,7}

Position		2	3	4	5	6	Temperatur (°C)
(III)							
Ph ₃ Ċ-O-SnMe ₃ ^b	<i>a</i>	3.14	1.22	3.60	1.22	3.14	31
	ρ	0.140	0.054	0.160	0.054	0.140	
Ph ₂ Ċ-O-SnEt ₃	<i>a</i>	3.09	1.20	3.60	1.20	3.09	60
	ρ	0.137	0.053	0.160	0.053	0.137	
Ph ₂ Ċ-O-SnPh ₃	<i>a</i>	3.07	1.18	3.49	1.18	3.07	23/40
	ρ	0.136	0.052	0.155	0.052	0.136	
(4-Me-Ph) ₂ Ċ-O-SnMe ₃	<i>a</i>	3.14	1.23	3.72 ^c	1.23	3.14	46
	ρ	0.140	0.055	0.133	0.055	0.140	
(4-Me ₃ C-Ph) ₂ Ċ-O-SnMe ₃ ^d	<i>a</i>	3.14	1.13	—	1.13	3.14	55
	ρ	0.140	0.050	—	0.050	0.140	
	<i>a</i>	3.21	0.75	3.63	0.75		73
	ρ	0.143	0.033	0.161	0.033		
	<i>a</i>	3.05	0.71	3.48	0.71		73
	ρ	0.136	0.032	0.155	0.032		
(VI)							
Ph ₂ Ċ-O-SiMe ₃ ^e	<i>a</i>	3.24	1.26	3.62	1.26	3.24	64
	ρ	0.144	0.056	0.161	0.056	0.144	
(4-Me-Ph) ₂ Ċ-O-SiMe ₃	<i>a</i>	3.25	1.29	3.74 ^c	1.29	3.25	100
	ρ	0.145	0.057	0.134	0.057	0.145	
(4-MeO-Ph) ₂ Ċ-O-SiMe ₃	<i>a</i>	3.20	1.18	0.34 ^c	1.18	3.20	91
	ρ	0.142	0.052	—	0.052	0.142	
	<i>a</i>	3.49	0.84	3.70	0.84		162
	ρ	0.155	0.037	0.165	0.037		

^a Wir verwendeten (in G) $Q_{CH} = -22.5$, $\frac{1}{2}B_{C-CH_3}^H = 28$ (ref. 6).^b Wir ermittelten ausserdem (in G): $a(Sn-CH_3) = 0.06$, $a(^{117}Sn) = 83.5$, $a(^{119}Sn) = 87.3$.^c $a(CH_3)$ bzw. $a(OCH_3)$.^d $a(^{117}Sn) = 89.6$ G, $a(^{119}Sn) = 92.6$ G.^e Die Parameter sind sehr ähnlich den mit dem analogen Ph₃Si-Radikal erhaltenen⁷.

TABELLE 3

EINFLUSS DES SUBSTITUENTEN AM O AUF DIE THERMISCHE DISSOZIATION VON (SUBSTITUIERTEN) BENZPINAKOLEN

Reaktion	ΔH (kcal/Mol)
$\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{C} \text{---} \text{CPh}_2 \\ \qquad \quad \\ \text{OSnMe}_3 \quad \text{OSnMe}_3 \end{array} \quad (\text{I}) \xrightarrow{\sim 30^\circ} 2 \text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{-OSnMe}_3 \quad (\text{III})$	23
$\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{C} \text{---} \text{CPh}_2 \\ \qquad \quad \\ \text{OSiMe}_3 \quad \text{OSiMe}_3 \end{array} \quad (\text{V}) \xrightarrow{\sim 60^\circ} 2 \text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{-OSiMe}_3 \quad (\text{VI})$	43
$\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{C} \text{---} \text{CPh}_2 \\ \qquad \quad \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array} \quad (\text{VII}) \xrightarrow{\sim 140^\circ} 2 \text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{-OCH}_3 \quad (\text{VIII})$	
$\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{C} \text{---} \text{CPh}_2 \\ \qquad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \quad (\text{IX}) \longrightarrow 2 \text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{-OH} \rightarrow \text{Folgeprodukte}$	

und die Dissoziationsenergie bestimmen, siehe Tabelle 3. Sie liegt um 20 kcal höher als bei (I). Die mesomeriestabilisierende Wirkung der Silylgruppen ist also weit geringer als die von Stannygruppen, was auch aus der nicht beobachteten Kopplung des ^{29}Si und seiner Methylgruppen folgt. Ersatz eines Arylrestes in (V) durch H verhindert bis 150° jegliche Dissoziation. Benzpinakol-dimethyläther (VII) dissoziiert erst bei etwa 140° in die Radikale (VIII)⁸, während wir beim Diol* (IX) erst ab 200° kurzzeitig ein nicht identifizierbares ESR-Signal beobachten konnten, siehe Tabelle 3. Diese Reihenfolge ist verständlich, da in ihr sowohl der sterische Druck im Benzpinakol wie die Stabilisierung des freien Radikals abnehmen.

LITERATUR

- 1 H. Lankamp, W.Th. Nauta und C. MacLean, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 249.
- 2 Ch. Rüchardt, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 845.
- 3 R. Calas, N. Duffaut, C. Biran, P. Bourgeois, F. Pesciotti und J. Dunogues, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 267 (1968) 322.
- 4 A.G. Beaumont, C. Eaborn und R.A. Jackson, *J. Chem. Soc. (B)*, (1970) 1624.
- 5 A.J. Bowles, A. Hudson und R.A. Jackson, *J. Chem. Soc. (B)*, (1971) 1947.
- 6 Übersicht: K. Scheffler und H.B. Stegmann: *Elektronenspinresonanz*, Springer-Verlag, Heidelberg 1970.
- 7 A.R. McIntosh und J.K.S. Wan, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 812.
- 8 G.E. Hartzell, C.J. Bredeweg und B. Loy, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 3119.
- 9 G.O. Scherck, G. Matthias, M. Pape, M. Cziesla und G. v. Büнау, *Liebigs Ann. Chem.*, 719 (1968) 80.

*Aus der Reaktion von (IX) mit O_2 wird auf eine Dissoziation schon unterhalb 130° geschlossen⁹.