

ABFANGREAKTIONEN KURZLEBIGER RADIKALE

XVIII *. KINETISCHE UND CIDNP-STUDIEN DER PHOTOREAKTION VON DISTANNANEN MIT ALKYLHALOGENIDEN UND DER THERMISCHEN REAKTION MIT DIACYLPEROXIDEN

MANFRED LEHNIG, WILHELM P. NEUMANN* und PETER SEIFERT**

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund, Otto-Hahn-Strasse, D 4600 Dortmund 50 (B.R.D.)

(Eingegangen den 15. Juni 1978)

Summary

A longlived triplet state is shown by ^{119}Sn CIDNP for distannanes R_6Sn_2 upon irradiation ($E_T = 300 \text{ kJ}$), which may be split into 2 radicals $\text{R}_3\text{Sn}\cdot$ (k_a), but also into $\text{R}_5\text{Sn}_2\cdot + \text{R}\cdot$ (k_b). With $\text{R} = \text{Me}$, k_a is more important, but with $\text{R} = \text{Et}$, Bu , $k_a \approx k_b$. Compounds R_6Sn_2 are cleaved by $\text{R}\cdot$ into $\text{R}_4\text{Sn} + \text{R}_3\text{Sn}\cdot$, the effectivity being increased in the series $t\text{-Bu} < i\text{-Pr} \ll \text{Pr} < \text{Et} < \text{Me} \approx \text{Ph}$. For Me_6Sn_2 and $\text{Me}\cdot$, $k = 0.85 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ at 23°C . The distannane $\text{Et}_5\text{Sn}_2\text{Br}$ is attacked by $\text{Me}\cdot$ predominantly, by $\text{Pr}\cdot$ and $\text{Bu}\cdot$ exclusively at the halogenated Sn atom. Diacetyl peroxide reacts quickly with R_6Sn_2 via a non-radical mechanism yielding MeCOOSnR_3 , as does dibenzoyl peroxide analogously but more slowly. In both cases a free-radical reaction is superposed (^{13}C CIDNP) giving R_4Sn , CO_2 , and RCOOSnR_3 . It is stopped by $t\text{-BuBr}$, but increased markedly at higher temperatures.

Zusammenfassung

Für Distannane R_6Sn_2 wird mittels ^{119}Sn -CIDNP bei Bestrahlung ein längerlebiger Triplettzustand nachgewiesen, der in 2 Radikale $\text{R}_3\text{Sn}\cdot$ (k_a), aber auch in $\text{R}_5\text{Sn}_2\cdot + \text{R}\cdot$ (k_b) zerfallen kann. Für $\text{R} = \text{Me}$ überwiegt k_a , für $\text{R} = \text{Et}$, Bu ist $k_a \approx k_b$. Radikale $\text{R}\cdot$ spalten R_6Sn_2 in einer S_H2 -Reaktion zu $\text{R}_4\text{Sn} + \text{R}_3\text{Sn}\cdot$, wobei die Wirksamkeit zunimmt in der Reihe $t\text{-Bu} < i\text{-Pr} \ll \text{Pr} < \text{Et} < \text{Me} \approx \text{Ph}$. Für Me_6Sn_2 und $\text{Me}\cdot$ ist $k = 0.85 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ bei 23°C . Das Distannan $\text{Et}_5\text{Sn}_2\text{Br}$ wird durch $\text{Me}\cdot$ überwiegend, durch $\text{Pr}\cdot$ und $\text{Bu}\cdot$ ausschliesslich am halogenierten Sn-Atom angegriffen. Diacetylperoxid reagiert rasch und nicht-

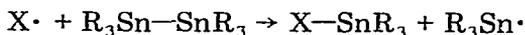
* Für XVII. Mitteilung, siehe Lit. 1.

** Teil der Dissertation, siehe Lit. 2.

dikalisch mit R_6Sn_2 zu $MeCOOSnR_3$, Dibenzoylperoxid analog, aber langsamer. Jeweils überlagert ist eine radikalische Reaktion (^{13}C -CIDNP) zu R_4Sn , CO_2 und $RCOOSnR_3$, die durch t -BuBr zu unterbinden ist und mit steigender Temperatur rasch zunimmt.

Einleitung

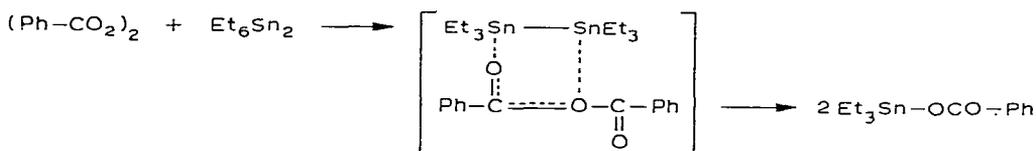
Die Sn—Sn-Bindung von Hexaalkyldistannanen kann durch eine Reihe angreifender Radikale homolytisch gespalten werden [3].



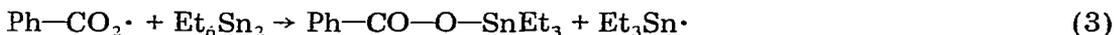
(X = z.B. $\cdot CF_3$, $RO\cdot$, $R_2N\cdot$)

Reaktionen von Alkyl- und Phenylradikalen mit Distannanen sind dagegen bisher offenbar nicht bekannt.

Über die Einwirkung von Diacylperoxiden auf Distannane gibt es unterschiedliche Angaben. Razuvaev et al. [4] formulieren einen polaren cyclischen Übergangszustand, z.B.



Ein radikalischer Mechanismus wird wegen der niedrigen Zerfallsrate des Peroxids bei Raumtemperatur ausgeschlossen. Dieselbe Reaktion wurde von Ingold und Roberts [3] ohne neue Fakten über einen Radikalkettenmechanismus formuliert;



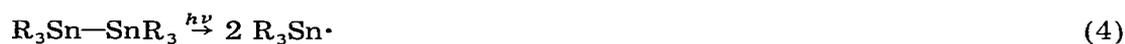
Der radikalische Angriff von Stannylnradikalen am Dibenzoylperoxid, Gl. 2, ist möglich [5], der zweite Schritt (Gl. 3) ist analog zur Angriffsmöglichkeit von t -BuO-Radikalen an Distannanen [5,6] wahrscheinlich, aber nicht bewiesen.

Es war unser Ziel, die Einwirkung von einfachen Alkyl-, Phenyl- und Acyloxyradikalen auf Distannane zu untersuchen. Da ein Teil der beabsichtigten Reaktionen photolytisch durchzuführen war, sollte zunächst über die Photolyse der Distannane selbst Klarheit erhalten werden.

A. Vorgänge bei der Photolyse von Distannanen R_6Sn_2 , R = Me, Et, Bu

Stannylnradikale $R_3Sn\cdot$ haben umfangreiche Verwendung bei Substitutions- und Additionsreaktionen mit organischen Verbindungen gefunden, sowohl für präparative wie kinetische Studien [7,8]. Ein gebräuchlicher Weg zu ihrer Erzeugung, insbesondere für spektroskopische Zwecke, ist die Bestrahlung von Distannanen, Gl. 4. Diese Reaktion dürfte jedoch nicht einheitlich verlaufen, da zumindest für R = Et, Bu auch eine andere Spaltung beschrieben wurde, Gl. 5 [4,9–11]. Die dort postulierten Radikale $Et\cdot$ bzw. $Bu\cdot$ konnten wir jetzt auch

gut ESR-spektroskopisch nachweisen:



Über Konkurrenz und Zusammenhänge dieser beiden Reaktionen ist offenbar bisher nichts bekannt.

Genauere Studien zeigten uns nun, dass die Bestrahlung von Distannanen (UV-Spektren von Me_6Sn_2 und Et_6Sn_2 siehe im Versuchsteil) nicht unmittelbar zu den Spaltungen 4 bzw. 5 führen, sondern offenbar zunächst zu einem längerlebigen Triplettzustand $[\text{R}_3\text{Sn—SnR}_3]^{\ast\text{T}}$, der sich anhand von CIDNP-Effekten im ^{119}Sn -NMR-Spektrum [12] einwandfrei zu erkennen gibt, s. Tabelle 1 und Fig. 1 (vor und nach der Bestrahlung erscheint lediglich das Signal von Bu_6Sn_2 bei $\delta -82.6$ ppm mit sehr viel geringerer Intensität).

Sie werden in Reaktionsprodukten von Radikalen gefunden, die einerseits durch Sn—Sn-, andererseits durch Sn—C-Spaltung aus den Distannanen entstehen. Die Existenz von Radikalen $\text{R}_3\text{Sn}_2\cdot$, die sich ESR-spektroskopisch nicht nachweisen liessen, ist somit sichergestellt. Bei Me_6Sn_2 ist hier lediglich die Sn—Sn-Spaltung erkennbar, jedoch wird die Existenz von Me-Radikalen und somit die Sn—C-Spaltung durch andere Experimente sichergestellt, s. unten.

Starke Stannyradikalfänger, EtBr und t-BuBr, unterdrücken die Bildung der Reaktionsprodukte von solchen Stannyradikalen, die aus unterschiedlichen

TABELLE 1

^{119}Sn -CIDNP WÄHREND DER BESTRAHLUNG VON R_6Sn_2 (R = Me, Et, Bu) IN BENZOL- d_6 (chemische Verschiebungen gegen Me_4Sn)

Zuordnung	Chemische Verschiebung (ppm)	Polarisation ^a	
		ohne Fänger	mit Fänger ^b
Me_6Sn_2	-109.0	A	A
^{117}Sn -Satellit	-46.0	A	A
^{117}Sn -Satellit	-171.9	E	E
Et_6Sn_2	-59.2	A	A
^{117}Sn -Satellit	-21.6	A	A
^{117}Sn -Satellit	-98.8	E	E
Et_4Sn	+2.2	A	
$\text{Et}_3\text{Sn—SnEt}_2\text{—SnEt}_3$	-54.4	A	
$\text{Et}_3\text{Sn—SnEt}_2\text{—SnEt}_3$	-204.6	A	
$\text{—SnEt}_2\text{—}$ (Polystannan)	-189.6	A	
Bu_6Sn_2	-82.6	A	A
^{117}Sn -Satellit	-44.1	A	A
^{117}Sn -Satellit	-122.6	E	E
Bu_4Sn	-12.3	A	
$\text{Bu}_3\text{Sn—SnBu}_2\text{—SnBu}_3$	-75.5	A	
$\text{Bu}_3\text{Sn—SnBu}_2\text{—SnBu}_3$	-224.5	A	
$\text{—SnBu}_2\text{—}$ (Polystannan)	-213.9	A	

^a A, erhöhte Absorption, E, Emission. ^b in Gegenwart von starken Fängern für Stannyradikale: EtBr, t-BuBr.

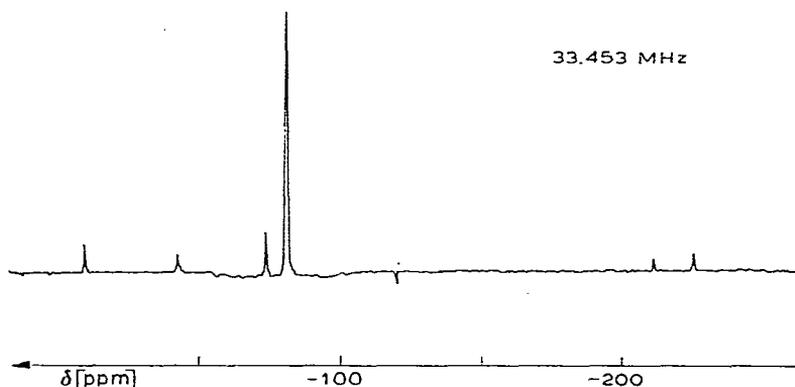
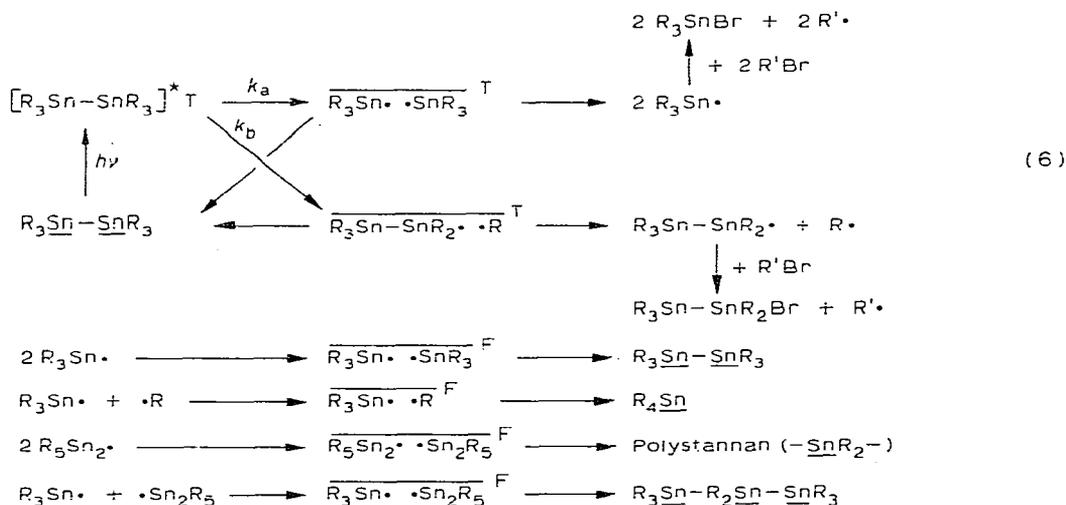


Fig. 1. ^{119}Sn -CIDNP während der Bestrahlung von Bu_6Sn_2 (0.2 mol/l) in Benzol-d_6 . Aufnahmezeit 5 min.

Molekülen stammen, also frei diffundierten. Die Tri- und Polystannane verschwinden (s. Tabelle 1). Dagegen werden CIDNP-Effekte im Ausgangs-Distannan weiterhin beobachtet. Letztere werden also durch Rekombination des zerfallenen Distannan-Moleküls im Cage verursacht. Die dann noch auftretende Polarisation stimmt mit der bei der Rekombination von Stannyradikalen beobachteten [12] überein. Distannane zerfallen also aus Tripletzuständen. Ohne Fänger überlagern sich diese CIDNP-Effekte mit solchen, die durch Rekombination frei diffundierender Radikale entstehen. Aus dem Auftreten der CIDNP-Signale können keine Schlüsse auf die Anteile der beschriebenen Vorgänge an der Gesamtreaktion gezogen werden. Das Gesamtbild der bisher erkennbaren Vorgänge



bei der Photolyse eines Hexaalkyldistannans ist in Gl. 6 wiedergegeben. Wir bestätigen dabei die früher postulierte [9] Bildung von Polystannanen aus dem Radikal $\text{R}_5\text{Sn}_2\cdot$. Die Konkurrenz der Sn-Sn- mit der C-Sn-Spaltung, d.h. k_a/k_b , hängt nun aber sehr von der Art von R ab. Für $\text{R} = \text{Me}$ schätzen wir ein Verhältnis von 10/1. Nach 24 h Bestrahlung in n-Hexan werden 0.14 Mole Me_4Sn pro Mol Me_6Sn_2 gefunden, offensichtlich als Folgeprodukt der Bildung von Methyl-

radikalen (k_b). Über den Beweis siehe unter B. Polystannane und Sn-Abscheidung werden ebenfalls beobachtet. Für $R = Et$ sind k_a und k_b etwa gleich. Dasselbe wird qualitativ für $R = Bu$ beobachtet.

Die leichtere Abspaltung höherer Alkylreste im Vergleich zu Methyl deckt sich mit dem Gang der Bindungs-Dissoziationsenergien: $Sn-Ph$ 255 > $Sn-Me$ 217 > $Sn-Sn$ 209 > $Sn-Et$ 192 kJ mol^{-1} (thermochemische Werte, Übersicht bei [7]), bzw. $Sn-Ph$ 306 > $Sn-Me$ 268 > $Sn-Sn$ 255 = $Sn-Et$ 255 kJ mol^{-1} (auf der Basis massenspektrometrischer Werte [13]). Demnach sollte die C-Sn-Spaltung (k_b) mit $R = Ph$ sehr erschwert sein *, mit $R = i-Pr, t-Bu, Allyl, Benzyl$ jedoch noch stärker hervortreten.

Der photoangeregte Zustand $[R_3Sn-SnR_3]^{*T}$ ist langlebig genug, um selbst Partner bei diffusionskontrollierten Reaktionen sein zu können **. So geht er Stannylenoid-Reaktionen z.B. mit Carbonylverbindungen ein, ebenso wie Octaalkyltristannane im Triplettzustand [14]. Ein langlebiger photoangeregter Zustand $[Me_3Si-Hg-SiMe_3]^*$ wurde in diesem Laboratorium als Reaktionspartner für ungesättigte Systeme, z.B. Pyridin, gefunden [15], auch dort ohne vorherige Dissoziation in Silylradikale. Offenbar stehen wir hier einer allgemeineren Verhaltensweise von metallorganischen Verbindungen, insbesondere solchen mit Schweratomen, gegenüber: Bestrahlung muss nicht unmittelbar, vielleicht auch gar nicht, zur Radikalbildung führen. Vielmehr kann ein photoangeregter Zustand des Moleküls [15] der eigentliche Reaktionspartner sein.

B. Reaktionen von Alkyl- und Arylradikalen mit Me_6Sn_2 , Et_6Sn_2 sowie Et_5Sn_2Br

Alkylradikale werden in Gegenwart von Distannanen einfach durch deren Photolyse mit einem entsprechenden Alkylhalogenid erzeugt, wobei die Alkylradikale leicht mittels ESR beobachtet werden können [16], s. Gl. 6. Photolysierten wir Me_6Sn_2 in einer Lösung von Methylbromid in Benzol, so erhielten wir schnell die Produkte Me_4Sn und Me_3SnBr . Ohne Licht erfolgt selbst innerhalb 24 h keine Umsetzung. Dies und die Geschwindigkeit der annähernd stöchiometrischen Reaktion weisen auf einen schnellen Kettenmechanismus hin:



Die Reaktion lässt sich auch starten, indem man mit Bis-t-butoxy-diimid auf 45°C erwärmt. Die dabei freiwerdenden t-BuO-Radikale setzen katalytische Mengen Me_3Sn -Radikale frei, diese starten die Kettenreaktion, Gl. 7 + 8.

Eine vergleichbar schnelle Reaktion läuft mit Brombenzol ab, mit Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- und t-Butylbromid ist sie dagegen deutlich langsamer und dann auch nicht mehr stöchiometrisch; das Verhältnis Me_3SnR'/Me_3SnBr ist für $R' = Et$ 0.17 > Pr 0.15 > i-Pr 0.01 > t-Bu 0.00. Daneben treten beträchtliche Mengen an Rekombinations- und Disproportionierungsprodukten von Radikalen $R'\cdot$ auf. Dies weist darauf hin, dass der Angriff von Ethyl- und Propylradikalen

* Aus Ph_6Sn_2 entstehen analog Phenylradikale bei der Zerstrahlung, werden aber als Folgeprodukte von zuerst entstehenden Radikalen $Ph_3Sn\cdot$ formuliert [11].

** Bei 77 K wurde Phosphoreszenz bei 395 nm, E_T 300 kJ ($R = Et$) gemessen, Abklingzeit ca 1 sec. Kürzerwellige Fluoreszenz wurde nicht beobachtet.

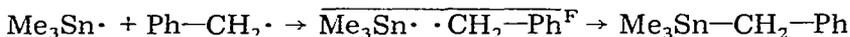
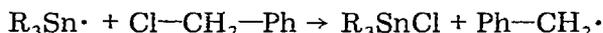
am Zinn gegenüber Methyl- und Phenylradikalen deutlich erschwert ist und bei *i*-Propyl- und *t*-Butylradikalen nicht mehr stattfindet.

Diese Beobachtung gestattet die Bestimmung der Reaktionskonstanten k_2 für Gl. 8. Dazu wurden Lösungen von Me_6Sn_2 mit MeBr bzw. $t\text{-BuBr}$ in Benzol bestrahlt. Aus der entstandenen Menge Me_3SnBr folgt mit MeBr die Geschwindigkeit v der Reaktion 4 und mit $t\text{-BuBr}$ die Radikalbildungsrate r . Mit $k_1 \gg k_2$ folgt aus einem von Walling [17] für ein analoges System abgeleiteten Gleichung.

$$k_2^2 = 2 k_t \frac{v^2}{r} \left(\frac{1}{[\text{Me}_6\text{Sn}_2]} \right)^2$$

Dabei ist $2 k_t$ die Rekombinationsgeschwindigkeit von Methylradikalen. Mit $2 k_t = 8.9 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ [18] und den in Tabelle 6 angegebenen Werten folgt bei 23°C für $k_2 = 0.85 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, in der Grössenordnung vergleichbarer Reaktionskonstanten von $\text{S}_\text{H}2$ -Reaktionen [19–21] und deutlich kleiner als die für Stannyradikale mit Alkylbromiden gefundenen Werte ($10^7\text{--}10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) [18].

Im Fall des Hexamethyldistannans treten neben Polystannanen und Zinn beträchtliche Mengen von Me_4Sn auf, was nach Gl. 8 die Bildung von Methylradikalen erweist. Diese lassen sich allerdings mittels ESR nicht nachweisen, weil ihre Stationärkonzentration wegen der Abfangreaktion 8 zu niedrig ist. Erzeugten wir aber im Medium Benzylradikale, so erschienen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sogleich die Signale von Ethylbenzol mit CIDNP-Effekten, s. Fig. 2 und Tabelle 2 (vor Bestrahlung erscheint in diesem Bereich kein Signal, danach lediglich das bei δ 2.72 ppm). Somit ist die Existenz von Methylradikalen auch spektroskopisch erwiesen:



Die überhöhte Absorption in der CH_2 -Gruppe des α -Trimethylstannyltoluols

TABELLE 2

H-CIDNP WÄHREND DER BESTRAHLUNG VON Me_6Sn_2 MIT BENZYLCHLORID IN BENZOL- d_6

Zuordnung	Chem. Verschiebungen	Polarisation ^a
$\text{Ph-CH}_2\text{SnMe}_3$	2.15	A
$(\text{Ph-CH}_2\text{-})_2$	2.72	N
$\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_3$	2.31	E } A/E
	2.40	
	2.48	
	2.56	
$\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_3$	0.93	E } E + A/E ^b
	1.02	
	1.10	

^a A, überhöhte Absorption, E, Emission, N, kein CIDNP-Effekt. ^b Der leichte Emissionscharakter kann aus Radikalpaaren $\text{Me}\cdot \cdot \text{SnMe}_3^{\text{F}}$ stammen, die durch Begegnung von Methyl- und Stannyradikalen entstehen.

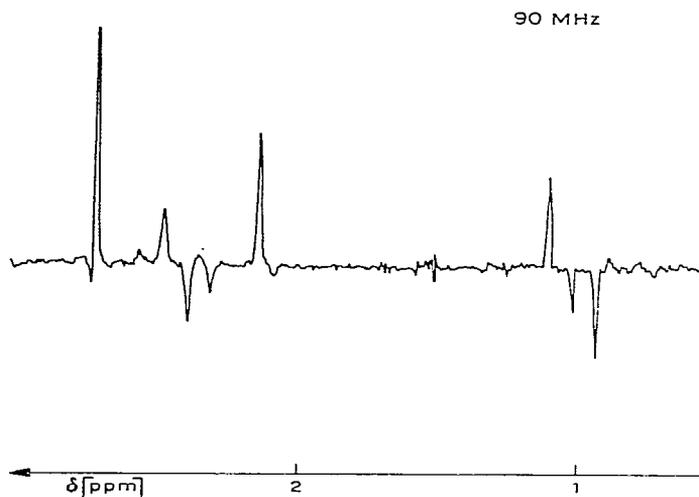
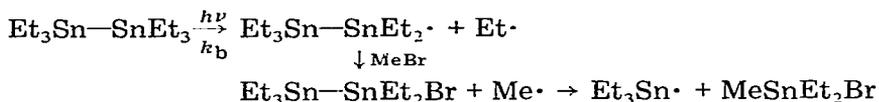


Fig. 2. H-CIDNP während der Bestrahlung von Me_6Sn_2 (0.2 mol l^{-1}) in Benzylchlorid (1 mol l^{-1}). Aufnahmezeit: 5 min.

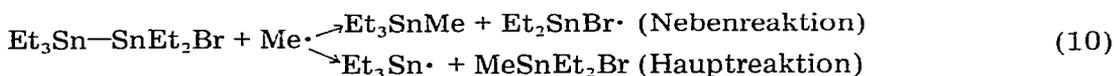
wird in Radikalpaaren aufgebaut, die durch Begegnung frei diffundierender Trimethylstannyl- und Benzylradikale gebildet werden [12], der Multipletteffekt im Ethylbenzol bei der Rekombination von Methyl- und Benzylradikalen, womit das Auftreten freier Methylradikale bewiesen ist.

Für Hexaethyldistannan folgt bei der Photolyse aus dem Gesagten ein quantitativ von Me_6Sn_2 verschiedenes Verhalten: Die Abspaltung von Et-Radikalen ist erleichtert, $k_a \approx k_b$ in Gl. 6. Deren $S_{\text{H}2}$ -Reaktion am Et_6Sn_2 ist aber träger. Wir finden, neben Ethan und Ethylen, nur wenig Et_4Sn .

Die Photoreaktion von Et_6Sn_2 mit MeBr liefert, wie erwartet, Et_3SnBr und Et_3SnMe , als weiteres Hauptprodukt überraschenderweise aber MeSnEt_2Br . Seine Bildung dürfte auf die Spaltung von intermediär entstehendem $\text{Et}_3\text{Sn}-\text{Et}_2\text{SnBr}$ durch Methylradikale zurückzuführen sein:

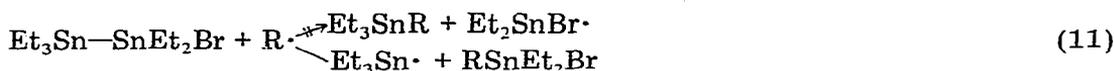


Dies wurde durch unabhängige Synthese von $\text{Et}_3\text{Sn}-\text{SnEt}_2\text{Br}$, Gl. 9, und dessen Umsetzung mit Methylradikalen bewiesen, Gl. 10.



Der Angriff am halogenierten Zinn ist deutlich bevorzugt, wohl wegen des nucleophilen Charakters des Methylradikals und des stärker elektrophilen Charakters des halogenierten Zinnatoms. Noch deutlicher wird dieser Unterschied mit den auch sonst selektiveren Propyl- und Butylradikalen: sie greifen nur noch am

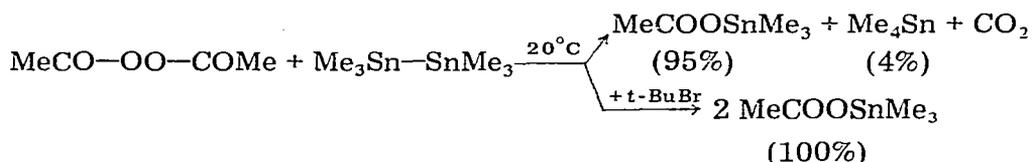
halogenierten Zinn an, Gl. 11.



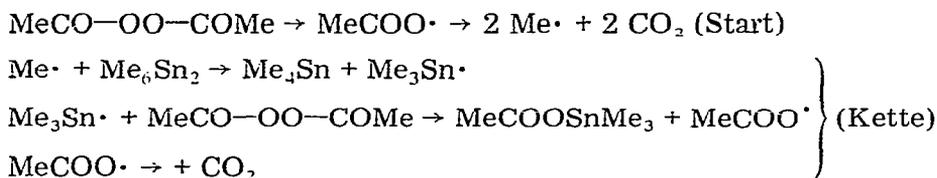
(R = Pr, Bu)

C. Reaktionen von Diacetyl- und Dibenzoylperoxid mit R_6Sn_2 , R = Me, Et, Bu

Da auch Diacetylperoxid eine gebräuchliche Quelle für Methylradikale ist, setzten wir es bei 80°C mit Me_6Sn_2 um. Überraschend fanden wir nur 40% d.Th. des erwarteten Me_4Sn . Es ist radikalischen Ursprungs, denn *t*-BuBr unterdrückt sein Entstehen. Das Hauptprodukt war MeCOOSnMe_3 . Dieses muss nichtradikalischen Ursprungs sein, denn es entsteht auch in Gegenwart von viel *t*-BuBr, und zudem sind die hier zur Kettenreaktion nötigen Acetoxyradikale zu kurzlebig, um eingreifen zu können. Werden sie doch selbst durch den sehr starken Radikalfänger R_3SnH nur teilweise abgefangen [5]. Noch klarer ist das Bild bei Raumtemperatur:



Damit dürfte ein polarer Mechanismus mit cyclischem Übergangszustand, Gl. 1, zutreffen. Allerdings konkurriert eine radikalische Reaktion mit 4%, die bei 80°C immerhin 40% d.Th. ausmacht:



Die Reaktion von Dibenzoylperoxid mit Me_6Sn_2 ist überraschenderweise viel langsamer als die von Diacetylperoxid und benötigt im Dunkeln bei 30°C fast 30 Stunden. Sie führt neben dem nach Reaktion 1 oder 2 und 3 erwarteten Trimethylstannylbenzoat zu Spuren Me_4Sn und Me_3SnPh , zweifellos Folgeprodukten von Phenyl- bzw. Methylradikalen. Demnach prüften wir durch Suchen nach CIDNP-Effekten auf freie Radikale, zumal der Zerfall von Benzoylperoxid gründlich mittels CIDNP untersucht ist [22,23].

Fig. 3 zeigt das ^{13}C -Spektrum eines thermisch reagierenden Gemisches von Dibenzoylperoxid und Hexamethyldistannan, Tabelle 3 die Zuordnung der beobachteten Signale. Alle Signale ausser dem bei δ 209.3 können nur während der Reaktion beobachtet werden und sind demnach CIDNP-Signale. In den anderen Teilen des ^{13}C -Spektrums konnten keine CIDNP-Effekte beobachtet werden.

Die Emissionslinie des Benzols und die überhöhten Absorptionslinien des Phenylbenzoats können auch ohne Hexamethyldistannan beobachtet werden [24], ebenso CO_2 in Emission. In Gegenwart von Hexamethyldistannan ist die CO_2 -Emission nicht mehr zu beobachten, dafür die Emission des Carbonyl- ^{13}C -

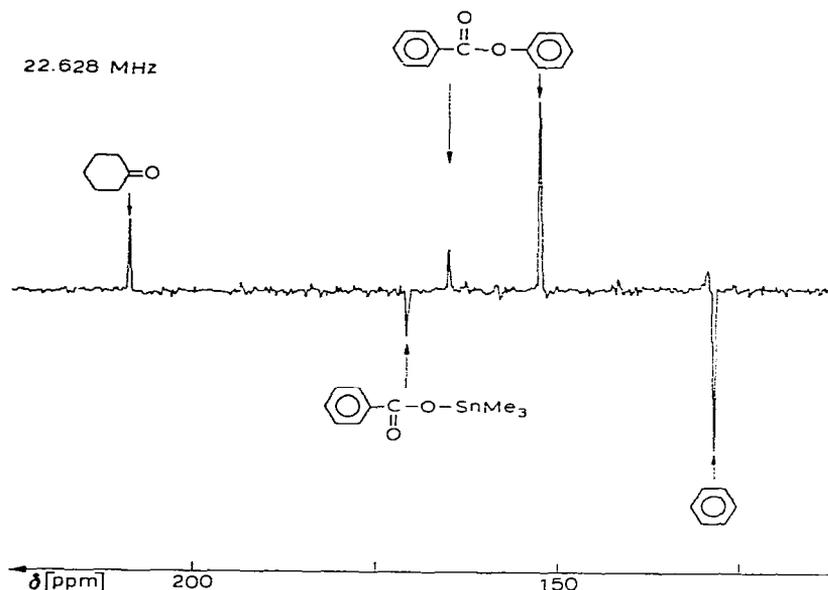
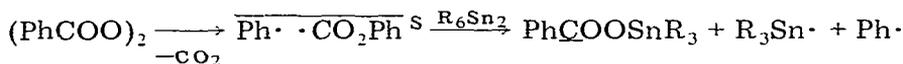


Fig. 3. ^{13}C -CIDNP während der Reaktion von Benzoylperoxid (0.25 mol l^{-1}) mit Hexamethyldistannan (1.25 mol l^{-1}) in Cyclohexan bei 100°C . Aufnahmezeit: 5 min.

Atoms von Trimethylstannylbenzoat. Mit Hexaethyl- und Hexabutyl-distannan können ebenfalls CIDNP-Effekte in den Carbonyl- ^{13}C -Atomen der entsprechenden Stannylester beobachtet werden.

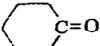
Benzoyloxyradikale decarboxylieren in Abwesenheit von Distannanen unter Bildung von polarisiertem CO_2 [22–24]. Hexaalkyldistannane fangen diese jedoch ab zu polarisiertem Stannylbenzoat, was den Ablauf von Reaktion 3 beweist.



Die radikalische Reaktion 2 sollte durch $t\text{-BuBr}$ völlig unterdrückt werden, da

TABELLE 3

^{13}C -CIDNP WÄHREND DER REAKTION VON DIBENZOYLPEROXID MIT HEXAALKYLDISTANNANEN IN CYCLOHEXANON BEI 100°C (chem. Verschiebungen in ppm gegen TMS)

Zuordnung	Chem. Verschiebungen	Polarisation
	209.3	N
$\text{Ph}-\text{CO}-\text{O}-\text{Ph}^a$	164.6	A
$\text{Ph}-\text{CO}-\text{O}-\text{Ph}^a$	151.8	A
PhH^a	128.4	E
CO_2^b	125.1	E
$\text{Ph}-\text{CO}-\text{OSnMe}_3$	170.1	E
$\text{Ph}-\text{CO}-\text{OSnEt}_3$	171.4	E
$\text{Ph}-\text{CO}-\text{OSnBu}_3$	170.7	E

^a Beobachtet mit und ohne Hexaalkyldistannan. ^b Nur beobachtet ohne Hexaalkyldistannan.

TABELLE 4

HALBWERTSZEITEN DER REAKTION VON DIBENZOYLPEROXID (0.3 M) MIT R_6Sn_2 UND t-BuBr IN CYCLOHEXANON

T (°C)	R	$[R_6Sn_2]$	[t-BuBr]	$T_{1/2}$ (min)	Gl. 2 + 3/Gl. 1
100				20	100/0
80				642	100/0
100	Me	0.9		0.5	88/12
100	Me	0.9	0.2	3.5	
80	Me	0.9		8.5	38/62
80	Me	0.9	0.2	14	
100	Et	0.7		4.0	52/48
100	Et	0.7	0.2	6.0	
80	Et	0.7		37	29/71
80	Et	0.7	0.2	48	
100	Bu	0.7		4.0	47/53
100	Bu	0.7	0.2	5.5	

Stannylnradikale mit t-BuBr sehr viel schneller reagieren (k 8.5×10^7 l mol⁻¹ sec⁻¹ [8]) als Reaktion 2 abläuft (k 4×10^4 l mol⁻¹ sec⁻¹ [25]). t-BuBr verlangsamt die Reaktion bei 30°C tatsächlich, beträchtliche Mengen Me₃SnBr treten auf. Da eine langsame Austauschreaktion zwischen dem Stannylester und t-BuBr ebenfalls Me₃SnBr liefert, ist die Produktbilanz wenig aussagekräftig. Kinetische Untersuchungen erwiesen jedoch, dass mit überschüssigem Distannan die Reaktion mit und ohne t-BuBr 1. Ordnung bezüglich des Peroxids ist. Die Halbwertszeit der Reaktion ist mit t-BuBr zwar deutlich grösser als ohne t-BuBr, aber sehr viel kleiner als die Halbwertszeit des Peroxidzerfalls, siehe Tabelle 4. Dies zeigt, dass die radikalische und die nichtradikalische Reaktion nebeneinander ablaufen. Das Verhältnis radikalische Reaktion, Gl. 2 + 3, zur polaren Reaktion, Gl. 1, zeigt die letzte Spalte von Tabelle 4. Der starke Anstieg der radikalischen Reaktion zwischen 80°C und 100°C ist durch die dann grössere Menge an Startradi- kalen bedingt, unterhalb 80°C ist die Reaktion im wesentlichen nichtradikalisch und folgt sicherlich der früher angegebenen [4] Gl. 1.

Beschreibung der Versuche

Luft und Feuchtigkeit wurden durch Argonatmosphäre ausgeschlossen. Bez. Einzelheiten und Analytik siehe [26] und dort zitierte Literatur.

Zu Bestrahlungen diente der Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 der Fa. Hanau, zu ESR- und CIDNP-Versuchen die 1000 W-Lampe Hanovia 977-B 1. Für Bestrahlungen mit monochromatischem Licht wurde ein Monochromator der Fa. Bausch und Lomb verwendet, mit der Osram-Hg-Höchstdrucklampe HBO 200W ausgestattet. Dabei wurden zylindrische 1 cm-Küvetten der Fa. Hellma verwendet. ESR-Versuche wurden mit einem Varian-E6-, CIDNP-Versuche mit einem Bruker HFX 90-NMR-Gerät durchgeführt; Einzelheiten zu den CIDNP-Versuchen vgl. [12], desgleichen zur benutzten FT-Technik.

Durchführung der ESR-Experimente. Lösungen der Distannane in n-Pentan wurden in Quarzröhrchen gefüllt, abgeschmolzen und bei ca. -80°C direkt im Hohlraum des ESR-Spektrometers mittels einer Quarzoptik bestrahlt. Me₆Sn₂

zeigt ein schwaches $\text{Me}_3\text{Sn}\cdot$ -Signal, Et_6Sn_2 intensive Signale des Ethylradikals und Bu_6Sn_2 intensive Signale des Butylradikals.

Allgemeine Vorschrift für die Versuche in Tabelle 5. Die Substanzen wurden

TABELLE 5

EINZELHEITEN DER VERSUCHE (ERLÄUTERUNGEN IM TEXT)

Ansatz	Bedingungen (h/°C)	Produkte
0.44 ml (2 mmol) Me_6Sn_2 1.5 ml (7.5 mmol) MeBr/Benzol	1/20 <i>hv</i>	Quantitative Umsetzung. Me_3SnBr , Me_4Sn (1/0.8)
0.44 ml Me_6Sn_2 1.5 ml MeBr/Benzol	24/80	keine Reaktion
0.44 ml Me_6Sn_2 2 ml (10 mmol) MeBr/Benzol 5 mol-% t-BuO—N=N—O-t-Bu	10/45	Reaktion fast quantitativ. Me_3SnBr , Me_4Sn (1/0.8), $\text{Me}_3\text{SnO-t-Bu}$ (Spur)
0.44 ml Me_6Sn_2 1.05 ml (10 mmol) PhBr 1.0 ml Benzol	2/20 <i>hv</i>	Me_3SnBr , Me_3SnPh (1/0.9), Spur Biphenyl (quant.)
0.44 ml Me_6Sn_2 0.74 ml (10 mmol) EtBr 1.26 ml Benzol	2/20 <i>hv</i>	Umsatz ca. 50%. Lösung: Me_3SnBr , Me_3SnEt , Me_4Sn (1/0.2/0.2) 0.715 mmol Butan. Gas: 16 Nml (26.3% Ethylen, 56.8% Ethan, 14.7% Butan, Spur CH_4)
0.44 ml Me_6Sn_2 0.91 ml (10 mmol) PrBr 1.1 ml Benzol	2/20 <i>hv</i>	Umsatz ca. 50%. Lösung: Me_3SnBr , Me_3SnEt , Me_4Sn (1/0.15/0.15), n-Hexan, Propan, Propen. Gas: Propan, Propen
0.66 ml (3 mmol) Me_6Sn_2 0.93 ml (10 mmol) i-PrBr	2/20 <i>hv</i>	Umsatz ca. 50%. Me_3SnBr , Me_4Sn (1/0.25), Me_3SnPr (Spur). Gas: 9.2 Nml (0.4 mmol) Propan, Propen (1/1)
0.66 ml Me_6Sn_2 1.12 ml (10 mmol) t-BuBr	2/20 <i>hv</i>	Umsatz ca. 50%. Hauptprodukt Me_3SnBr , Spur Me_4Sn (kein $\text{Me}_3\text{Sn-t-Bu}$), Isobutan, Isobuten. Gas: 10 ml (4.5 mmol) Isobutan, Isobuten (1/1)
1.32 ml (6 mmol) Me_6Sn_2 0.74 ml n-Hexan	24/20 <i>hv</i>	Polystannane, Sn, Spur CH_4 , 0.85 mmol Me_4Sn
1.8 ml (6 mmol) Et_6Sn_2 0.74 ml (6 mmol) Me_3SnH	4.5/20 <i>hv</i>	Lösung: Et_3SnH , Me_6Sn_2 . $\text{Me}_3\text{Sn-SnEt}_3$ (Haupt- produkt), Me_4Sn , Et_4Sn , Et_3SnMe (Spur), (Aus- gangssubst. noch vorh.) Gas: 16.3 Nml (0.73 mmol) (86% Ethan, 11% Methan, Spur Ethylen)
1.32 ml (6 mmol) Me_6Sn_2 0.978 ml (6 mmol) Et_3SnH	20/20 <i>hv</i>	Me_3SnH , $\text{Me}_3\text{Sn-SnEt}_3$, Me_4Sn , Et_3SnMe . Et_4Sn , Et_6Sn_2 (Spuren), (Ausgangsprod. noch vorh.) Gas: 13.9 Nml (0.62 mmol) (75.7% Ethan, 21.4% Methan, Spur Ethylen)
0.6 ml (2 mmol) Et_6Sn_2 2 ml (10 mmol) MeBr/Benzol	2/20 <i>hv</i>	Et_3SnBr , Et_3SnMe , MeSnEt_2Br (Hauptprodukte), Me_3SnEt , Me_2SnEt_2 , Et_4Sn (Nebenprod.), Butan (Spur)
731. mg (1.58 mmol) $\text{Et}_5\text{Sn}_2\text{Br}$ 3 ml (15 mmol) MeBr/Benzol	2/20 <i>hv</i>	Et_3SnBr , Et_2SnMeBr (Hauptprod.), Et_3SnMe (Nebenprod.), Me_2SnEt_2 , MeSn_2Et_5 , Et_6Sn_2 (geringe Mengen bzw. Spuren)
731 mg (1.58 mmol) $\text{Et}_5\text{Sn}_2\text{Br}$ 0.905 ml (10 mmol) PrBr 2 ml Benzol	2/20 <i>hv</i>	Et_3SnBr , PrSnEt_2Br (Verh. 1/0.59 nach Alkyl.) (Ausgangsprod. mit Et_3SnBr verunr.)
731 mg $\text{Et}_5\text{Sn}_2\text{Br}$ 1.07 ml (10 mmol) BuBr	2/20 <i>hv</i>	Et_3SnBr , BuSnEt_2Br (Verh. 1/0.64 nach Alkyl.)

im angegebenen Verhältnis gemischt, bei Bestrahlungen im Quarz-Schlenckrohr, das zusammen mit dem (gekühlten) Brenner in ein verspiegeltes Dewargefäß zwecks Erhöhung der Lichtausnützung gesetzt wurde. Meist wurde das Gefäß auch mit einer Alu-Folie (Hochglanz) abgedeckt.

Pentaethyl-brom-distannan Et_5Sn_2Br . Aus 8.94 g Et_2SnH_2 und 14.2 g (je 50 mmol) Triethylstannylformanilid wird bei 0°C in Anlehnung an Lit. [27] Et_5Sn_2H dargestellt und nach Zusatz 50 ml leichtsiedendem Petrolether und 30 min Rühren vom Formanilid abfiltriert. Das Filtrat wird sogleich langsam bei 0°C mit 11.3 ml (0.1 mol) *t*-BuBr versetzt (exotherme Reaktion!). Nach 1 h zeigt das IR-Spektrum keine Sn-H-Bande mehr, man saugt Flüchtiges bei 20°C erst bei 15, dann bei 10^{-3} Torr ab. Weitere Reinigungsversuche mit üblichen Labormethoden führten zur Zersetzung, Destillation im Vakuum z.B. zu Et_3SnBr . Ausbeute 20.9 g = 90% farbloses Öl, enthaltend ca. 10% Et_3SnBr (Abbau mit Cl_2/CH_2Cl_2 bei -70°C [7]. Jodtitration in Benzol [7]) liefert 80% d.Th. Sn-Sn-Bindungen. MS (70 eV); *m/e* 462 (M^+), 433 ($M^+ - Et$), 383 ($Et_5Sn_2^+$).

Versuche zur Reinigung von Et_5Sn_2H durch Destillation im Vakuum führten zur bekannten [28] Spaltung $Et_5Sn_2H \rightarrow Et_3SnH + 1/n (Et_2Sn)_n$. Bu_5Sn_2Br liess sich analog als Öl herstellen. Me_5Sn_2Br ergab farblose Kristalle, die sich ab -30°C zersetzten.

Me₆Sn₂ und Diacetylperoxid (Raumtemperatur). 5 ml einer Diacetylperoxid-Lösung in Benzol (2.31 mmol) werden bei Raumtemperatur zu 0.88 ml (1.31 g, 4 mmol) Me_6Sn_2 getropft. Dabei entwickeln sich 5 ml Gas. Die Lösung verwandelt sich in einen farblosen Brei und wird nach 1 h fast fest. Er wird 30 min am Rückfluss erhitzt. Bei 10^{-3} Torr werden nun die flüchtigen Bestandteile unter leichtem Erwärmen abgesaugt. Zurück bleibt farbloses Trimethylzinnacetat (IR). Auswaage: 986 mg (4.43 mmol, 95.8%). Das Gas enthält Spuren CO_2 und CH_4 (GC). NMR der flüchtigen Bestandteile: Me_4Sn (s, 0.1 ppm), 10.5 mol-% des übriggebliebenen Me_6Sn_2 (0.18 mmol).

Me₆Sn₂ und Diacetylperoxid (in siedendem Benzol). 0.44 ml (656 mg, 2 mmol) Me_6Sn_2 werden in 1 ml Benzol gelöst und zum Sieden erhitzt, 2.5 ml Peroxidlösung in Benzol zugetropft (1.16 mmol). Nach 2 h unter Rückfluss wird abgekühlt, Flüchtiges abgesaugt. Auswaage: 390 mg Me_3SnOAc (75.8%, 1.74 mmol).

NMR-Integration des Destillates ergibt, dass Me_4Sn 51.8 mol-% des übriggebliebenen Me_6Sn_2 ausmacht (0.44 mmol). Wird Me_6Sn_2 umgekehrt in eine siedende Lösung des Peroxids getropft, so beträgt das Verhältnis Me_6Sn_2/Me_4Sn 1/0.36.

Me₆Sn₂ und Diacetylperoxid in Anwesenheit von t-BuBr. (a) Bei Raumtemperatur: 0.44 ml (656 mg, 2 mmol) Me_6Sn_2 werden in 1.12 ml (1.37 g, 10 mmol) *t*-BuBr gelöst. Dazu werden 2.5 ml Diacetylperoxid in Benzol (1.155 mmol) getropft. Nach Absaugen der flüchtigen Bestandteile und Auswaage des Me_3SnOAc (481 mg = 93.5%, 2.16 mmol) (IR) findet man im Destillat mittels GC neben dem übrigen Me_6Sn_2 kein Me_4Sn und kein Me_3SnBr .

(b) Bei 80°C: Ansatz wie (a), jedoch wird die benzolische Peroxidlösung zum Sieden erhitzt und das in *t*-BuBr gelöste Me_6Sn_2 zugetropft und 30 min weiter erhitzt. Nach dem Absaugen der flüchtigen Bestandteile lassen sich im Destillat nur geringe Spuren Me_4Sn und Me_3SnBr nachweisen (GC).

Me₆Sn₂ und Dibenzoylperoxid bei 30°C. 0.44 ml Me_6Sn_2 und 484 mg Dibenzoylperoxid (je 2 mmol) werden in 5 ml Benzol gelöst und 3 h im Thermostaten

bei 30°C gehalten. Danach ist ca. 30% Umsatz eingetreten (NMR), nach weiteren 24 h praktisch 100%. Nach Absaugen der flüchtigen Bestandteile kann man 0.84 g Trimethylzinnbenzoat austragen (IR, Vergleichssubstanz), 2.9 mmol (74%). GC des Destillats: Spuren Me_4Sn und Me_3SnPh .

Me₆Sn₂ und Dibenzoylperoxid in Gegenwart von t-BuBr. 0.44 ml Me_6Sn_2 und 484 mg (je 2 mmol) Dibenzoylperoxid werden in 3.88 ml Benzol und 1.12 ml (10 mmol) t-BuBr gelöst. Nach 3 h bei 30°C ist nur ca 6% Umsatz eingetreten (NMR), nach 24 h bei 40°C praktisch 100%. NMR: Die Signale des Me_3SnBr und des Trimethylzinnbenzoats fallen durch Austauscheffekte zusammen. Beim Absaugen der flüchtigen Bestandteile bleiben 690 mg Trimethylzinnbenzoat zurück. (2.42 mmol, 60%). Die flüchtigen Bestandteile enthalten etwas Me_3SnBr sowie Spuren Me_4Sn und Me_3SnPh (NMR, GC).

Austauschreaktion zwischen Me₃SnCOOPh und t-BuBr. 500 mg (1.75 mmol) Trimethylzinnbenzoat werden in 1 ml t-BuBr und 2 ml Benzol 24 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Absaugen der flüchtigen Bestandteile in eine auf -193°C gekühlte Vorlage kann man im Destillat eine deutliche Menge Me_3SnBr nachweisen (GC).

Geschwindigkeitskonstante k₂: 0.44 ml (2 mmol) Me_6Sn_2 und 2 ml MeBr (ca. 10 mmol) werden in Benzol in einer Küvette 1 h mit dem Monochromator bei 300 nm bei 23°C bestrahlt. Das Me_4Sn wird gaschromatographisch bestimmt. Umsatz bei zwei Messungen: 45%, 44.3%.

Es wird eine Lösung von 1.32 ml (6 mmol) Me_6Sn_2 in 3.36 ml (30 mmol) t-BuBr und 2.64 ml Benzol hergestellt. Der Gehalt an Me_6Sn_2 lässt sich mittels GC bestimmen (theor.: 266.9 mg ml⁻¹, GC: 263.2 mg ml⁻¹ (Mittelwert aus 3 Messungen)). 2.5 ml der Lösung werden 1516 min mit dem Monochromator bei 300 nm bestrahlt. Die Probe enthält noch 219 mg Me_6Sn_2 (Mittelwert, GC). Ergebnisse s. Tab. 6.

Kinetische Messungen bei der thermischen Reaktion von Distannanen mit Dibenzoylperoxid. Lösungen mit den in Tab. 4 angegebenen Konzentrationen wurden mittels NMR-Spektroskopie (Varian A 60 D) vermessen. Die Temperatur wurde jeweils vor und nach einer Messung bestimmt (Konstanz ±1°C). Es wurde die Abnahme einer dem Dibenzoylperoxid zugehörigen Liniengruppe mit der Zeit verfolgt. Bei logarithmischer Auftragung der Bandenintensität gegen die Zeit ergab sich eine Gerade bis zu Umsetzen von ca. 90%. Es wurden jeweils 5 Messungen mit jeweils frisch angesetzten Lösungen durchgeführt. Die angegebenen Halbwertszeiten waren reproduzierbar mit einer Fehlergrenze von ca. ±10%.

Die Zerfallsrate des Dibenzoylperoxids wurde auf die gleiche Weise gemessen. Bei 80°C wurde nach 10% Umsatz abgebrochen; der Vergleich mit Literaturdaten ergibt, dass die gefundenen Werte vernünftig sind [29].

TABELLE 6

PHOTOLYSE VON Me_6Sn_2 (0.80 mol/l in Benzol) MIT R'-Br

R'	[R'Br]	Umsatz Me_6Sn_2 (mol/l)	Bestrahlungsdauer	ν, r (mol l ⁻¹ sec ⁻¹)
Me	5.0	0.4465	60 min	$\nu = 1.240 \times 10^{-4}$
t-Bu	4.1	0.1349	1516 min	$r = 2.966 \times 10^{-6}$

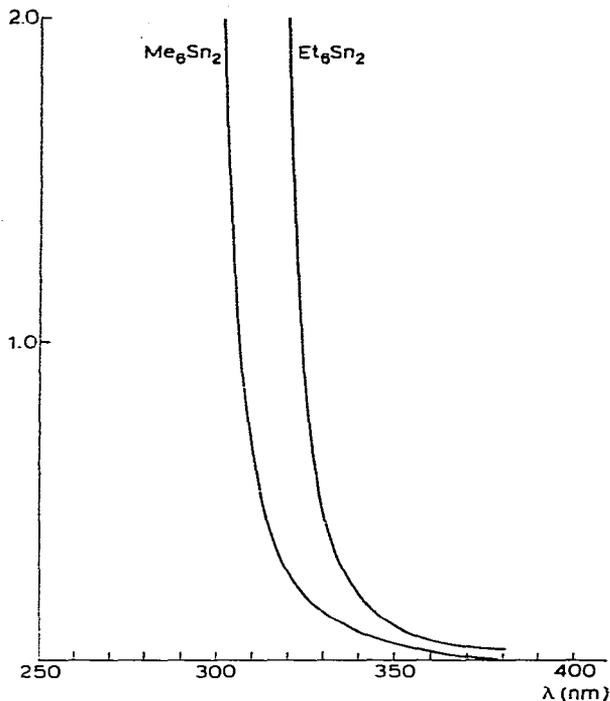


Fig. 4. UV-Spektren von Me_6Sn_2 und Et_6Sn_2 , unverdünnt, $d = 10$ mm.

Dank

Wir danken dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für eine Sachbeihilfe, Herrn Dr. K. Hildenbrand, Institut für Strahlenchemie im MPI für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, für Phosphoreszenzmessungen, und Fräulein Petra Schwörer für geschickte experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 G. Avar und W.P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, **131** (1977) 215.
- 2 P. Seifert, Dissertation, Universität Dortmund, 1977.
- 3 Übersicht: K.U. Ingold und B.P. Roberts: *Free-Radical Substitution Reactions*, J. Wiley, New York, 1971.
- 4 G.A. Razuvaev, N.S. Vyazankin und O.A. Shchepetkova, *Zh. Obshch. Khim.*, **30** (1960) 2498; **31** (1961) 1401, 3762; I.B. Rabinovich, V.I. Tel'noi, P.M. Nikolaev und G.A. Razuvaev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **138** (1962) 852; N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev und O.A. Kruglaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1962) 2008.
- 5 W.P. Neumann, K. Rüksamen und R. Sommer, *Angew. Chem.*, **77** (1965) 733; *Chem. Ber.*, **100** (1967) 1063; W.P. Neumann und K. Rüksamen, *Chem. Ber.*, **100** (1967) 1621.
- 6 G.B. Watts und K.U. Ingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 491.
- 7 W.P. Neumann, *Die Organische Chemie des Zinns*, Ferd. Enke, Stuttgart, 1967; *The Organic Chemistry of Tin*, J. Wiley, London, 1970.
- 8 A. Hudson, *Electron Spin Resonance*, **2** (1974) 270.
- 9 G.A. Razuvaev, N.S. Vyazankin und O.A. Shchepetkova, *Terahedron*, **18** (1962) 667.

- 10 E.G. Janzen und B.J. Blackburn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4481.
- 11 L. Wilputte-Steinert und J. Nasielski, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 113.
- 12 M. Lehnig, *Chem. Plys.*, 8 (1975) 419.
- 13 M.F. Lappert, J.B. Pedley, J. Simpson und T.R. Spalding, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 195; R.P. Johnson und S. Price, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 50.
- 14 Ch. Grugel, W.P. Neumann, J. Sauer und P. Seifert, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 2847.
- 15 W.P. Neumann und K. Reuter, Silyl-mercurials in organic synthesis, in D. Seyferth et al. (Eds.), *J. Organometal. Chem. Library*, Elsevier, Amsterdam, im Druck.
- 16 J. Cooper, A. Hudson und R.A. Jackson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1973) 1056.
- 17 C. Walling und V.P. Kurkov, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4895.
- 18 D.J. Carlsson und K.U. Ingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 7047.
- 19 J.K. Kochi (Hrsg.), *Free Radicals*, J. Wiley, New York, London, 1973.
- 20 M. Lehnig, J. Schwindt und W.P. Neumann, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1355.
- 21 A.G. Davies, B.P. Roberts und J.M. Smith, *Chem. Commun.*, (1970) 557.
- 22 A.R. Lepley und G.C. Closs (Hrsg.), *Chemically Induced Magnetic Polarisation*, J. Wiley, New York London, 1973.
- 23 J. Bargon, H. Fischer und U. Johnson, *Z. Naturforsch. A*, 22 (1967) 1551.
- 24 E. Lippmaa, T. Pehk, A.L. Buchachenko und S.V. Rykov, *Chem. Phys. Lett.*, 5 (1970) 521.
- 25 J.L. Brokenshire und K.U. Ingold, *Int. J. Chem. Kinet.*, 3 (1971) 343.
- 26 F. Werner, W.P. Neumann und H.P. Becker, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 389.
- 27 H.M.C. Creemers, *Dissertation*, Univ. Utrecht, 1967.
- 28 W.P. Neumann und A. Schwarz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 844; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 14 (1975) 812.
- 29 D. Swern (Hrsg.), *Organic Peroxides*, Vol. II, Wiley Interscience, New York, 1971.