

*Journal of Organometallic Chemistry*, 214 (1981) 197–213  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## PARAMAGNETISCHE IONENPAARE ALS VORSTUFEN BEI DER SYNTHESE VON ZINN(IV)-SAUERSTOFFHETEROCYCLLEN

H.B. STEGMANN \*, R. SCHRADER, H. SAUR, P. SCHULER und K. SCHEFFLER

*Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. Dezember 1980)

### Summary

Triorganyltin hydroxides react with catechols in organic solvents in the presence of air oxygen at first to paramagnetic complexes which are investigated by ESR spectroscopy. The reaction has been run using 6 catechols and 5 different organometallic compounds in numerous solvents, so that its general application is proved. The ESR spectra of the solutions show typical hydrogen hyperfine structure and large splittings, which have to be assigned to magnetic coupling of the free electron with  $^{117}\text{Sn}$  and  $^{119}\text{Sn}$  nuclei. The tin splittings and the  $g$ -values significantly depend on the temperature and the solvent. These observations are interpreted in terms of ion pairing effects. A quantitative interpretation is given. The final products of these reactions are diamagnetic compounds which can be isolated in good yields. Based on the elemental analysis,  $^1\text{H}$  NMR and mass spectroscopy (electron impact, field desorption), the structures are assigned of partly dimerised *o*-phenylene dioxystannanes.

### Zusammenfassung

Triorganylzinnhydroxide reagieren mit Brenzcatechinen in Gegenwart von Luftsauerstoff zunächst zu paramagnetischen Komplexen, die ESR-spektroskopisch untersucht werden. Die Reaktion wurde mit 6 unterschiedlichen Liganden und 5 verschiedenen metallorganischen Komponenten in zahlreichen Lösungsmitteln durchgeführt, so dass die allgemeine Anwendung sichergestellt ist. Die ESR-Spektren der Lösungen zeigen Wasserstoff-Hyperfeinstrukturen und grosse Aufspaltungen, die der magnetischen Kopplung des freien Elektrons mit  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$  zugeordnet werden müssen. Die beobachteten Sn-Kopplungen und die  $g$ -Faktoren hängen signifikant vom Lösungsmittel und von der Mess-temperatur ab. Diese Beobachtungen lassen sich durch Solvationseffekte unter der Annahme von Ionenpaaren erklären. Eine quantitative Interpretation wird angegeben. Als Endprodukte der Reaktion werden in guten Ausbeuten diamagnetischen Verbindungen isoliert. Aufgrund von Elementaranalysen,  $^1\text{H}$ -NMR-

und Massenspektren (ES, FD) werden ihnen die Strukturen von *o*-Phenylendioxistannanen zugeordnet, die zum Teil als Dimere vorliegen.

---

## Einleitung

*o*-Aminoaroxyle reagieren mit Triaryl-[1] bzw. Trialkyl-[2] stannanen praktisch quantitativ [3] zu paramagnetischen Zinn(IV)–Sauerstoff–Stickstoff-Heterocyclen mit fünffach koordinierten Zinnatomen [4]. Im Verlaufe dieser Reaktionen wird offenbar nach einem intramolekularen  $S_{H_2}$ -Mechanismus durch Angriff des Oxylsauerstoffs eine Zinn–Kohlenstoff-Bindung gespalten. Analoge Ergebnisse wurden auch bei den Untersuchungen entsprechender Germanium-[5] und Blei-[6]-Verbindungen mit *o*-Aminophenolen unter oxidativen Bedingungen beobachtet. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Umsetzung von Brenzcatechinen und *o*-Benzochinonen mit Triorganylzinnhydroxiden, die ebenfalls unter Homolyse von Sn–C-Bindungen verlaufen.

## Paramagnetische Ionenpaare [7]

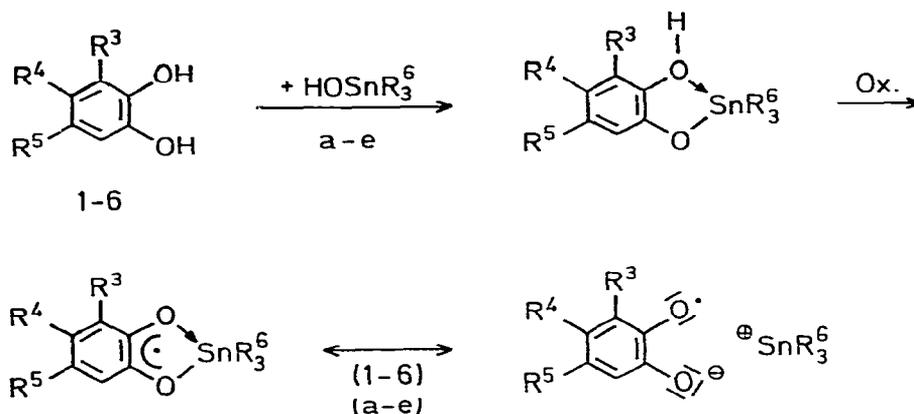
Äquimolare Lösungen von Brenzcatechinen und Triorganylzinnhydroxiden in organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Pyridin, Dimethylsulfoxid, Methanol etc. reagieren in Gegenwart von Luftsauerstoff in sehr universeller Weise zu paramagnetischen Zinnkomplexen. Da die untersuchten Brenzcatechin-Lösungen in Abwesenheit von metallorganischen Verbindungen unter den angewendeten Bedingungen stabil sind, nehmen wir an, dass im ersten Reaktionsschritt ein diamagnetischer Komplex entsteht, aus dem durch Oxidation die ESR-spektroskopisch leicht nachweisbaren Radikale gebildet werden.

Die Konzentration der so erhaltenen paramagnetischen Komplexe lässt sich durch Zusatz von Dibenzoylperoxid oder durch UV-Bestrahlung steigern. Zugabe von Bleidioxid erhöht zwar auch die Konzentration der gewünschten Radikale, führt aber zu Nebenprodukten. Schliesslich lassen sich die gleichen paramagnetischen Spezies nachweisen, wenn ein Brenzcatechin, das entsprechende *o*-Benzochinon und die metallorganische Komponente mit Molverhältnis 1/1/2 in einem organischen Solvens unter Ausschluss von Luftsauerstoff vereinigt werden.

Die Radikalkonzentration ist bei Anwendung eines Überschusses an metallorganischer Komponente erheblich geringer, während eine erhöhte Brenzcatechinkonzentration ohne Einfluss auf die Spektren bleibt.

Die bei Vereinigung molarer Mengen der Reaktionskomponenten erhaltenen ESR-Spektren zeigen bei Raumtemperatur ein befriedigendes Signal/Rausch-Verhältnis und eine gute Auflösung, so dass sie ohne weiteres interpretiert und durch Simulation bestätigt werden können (vgl. Fig. 1a und 1b).

Von besonderer Bedeutung ist, dass bei allen Komplexen, die unter Verwendung von 1 dargestellt wurden, über den gesamten untersuchten Temperaturbereich eine Protonenhyperfeinstruktur (H-HFS) nachzuweisen ist, die eindeutig zwei unterschiedliche Protonenpaare erkennen lässt (Triplet von Triplets) so dass dadurch das Vorliegen symmetrischer Komplexe gesichert ist. Dadurch unterscheiden sich die von uns untersuchten Verbindungen von den Systemen anderer Autoren [8.9]. Die Beträge dieser Kopplungskonstanten sind denen des



## Eingesetzte Brenzcatechine \*

	1	2	3	4	5	6
R <sup>3</sup>	H	H	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
R <sup>4</sup>	H	C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
R <sup>5</sup>	H	H	C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

## Eingesetzte Triorganylzinnhydroxide \*

	a	b	c	d	e
R <sup>6</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Sn-O-Sn( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>

freien Semichinon-Anionenradikals weitgehend ähnlich und praktisch unempfindlich gegen Temperatur- und Lösungsmittelvariation. Demgegenüber zeigt die Metallkopplung, die bei erhöhter Verstärkung (vgl. Fig. 1) aus den Satelliten ohne weiteres entnommen werden kann, eine bemerkenswerte Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur. Die ESR-Spektroskopischen Daten der untersuchten Komplexe sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die grosse Zahl der Vermessenen Systeme lässt sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Metallaufspaltung und des *g*-Faktors in drei Gruppen unterteilen. Die I. Gruppe (Typ I in Tab. 1) zeigt keine bemerkenswerte Beeinflussung dieser beiden ESR-Parameter von der Messtemperatur und kann somit zunächst nicht für Aussagen über die Art der Wechselwirkung zwischen Semichinonanion und der metallorganischen Komponente herangezogen werden. Mit Typ II sind in Tab. 1 paramagnetische Zinnkomplexe bezeichnet, die deutlich negative Temperaturgradienten für die Metallaufspaltungen und positive Temperaturabhängigkeit des *g*-Faktors zeigen (Fig. 2).

Dieses Verhalten wird bei allen untersuchten Kombinationen aus den Brenzcatechinen 1–3 und den Zinnverbindungen a–e beobachtet, wenn in Lösungs-

(Fortsetzung s.S. 202)

\* Im folgenden Text werden die Komplexe bezüglich der Zinnkomponente mit Buchstaben und bezüglich des Brenzcatechins mit arabischen Ziffern bezeichnet. Somit bedeutet z.B. (1,d) Komplex aus Brenzcatecin und Trimethylzinnhydroxid.

TABELLE 1  
ESR-DATEN BEI RAUMTEMPERATUR

Produkt aus	Typ	Lösungs- mittel	$qH^a$ (G)	$qH^b$ (G)	$q_{119Sn}$ (G)	$q_{117Sn}$ (G)	$\Delta H$ (mG)	$R$	$da_{119Sn}/dT^c$ (mG/°)
1,a	II	Toluol	0,51(2)	3,90(2)	10,15	9,60	200	2,00391	-6,3
1,b	I	Toluol	0,55(2)	3,90(2)	9,60	9,20	200	2,00397	0,0
1,d	I	Toluol	0,65(2)	3,85(2)	9,90	9,40	250	2,00417	0,0
1,e		Toluol	0,7(2)	3,80(2)	10,60	10,10	200	2,00431	-
		Latidin	0,70(2)	3,80(2)	10,80	10,35	200	2,00440	-
2,a	II	Toluol	0,50	3,80	9,77	9,33	200	2,00384	-3,6
		Latidin	0,45	3,90	9,70	9,20	200	2,00384	-
	II	Ethanol	0,45	3,85	9,46	9,04	175	2,00386	-1,0
	III	Pyridin	0,40	3,80	7,98	7,62	250	2,00400	+15,0
2,b	II	Toluol	0,50	3,80	9,41	8,99	200	2,00390	-5,0
	II	Latidin	0,50	3,80	9,30	8,89	200	2,00397	-2,0
		Pyridin	0,50	3,80	8,18	7,82	250	2,00401	-
2,c	II	Toluol	0,55	3,80	9,92	9,48	300	2,00404	-10,0
2,d	II	Toluol	0,70	3,60	10,54	10,06	300	2,00410	-4,0
	III	Ethanol	0,25/0,69	3,60	6,00	5,74	300	2,00441	+20,8
	III	Latidin	0,75	3,60	9,46	9,04	350	2,00417	+17,5
2,e		Toluol	0,70	3,60	11,00	10,45	350	2,00425	-

3,a												
	II	Toluol	0.45	2.90	10.50	10.00	200	2.00381	-2.5			
	II	Luftdin	0.40	2.80	10.35	9.90	200	2.00379	-4.2			
	II	Ethanol	0.40	2.90	10.30	9.80	200	2.00380	-2.1			
	II	THF	0.40	2.85	10.40	10.00	200	-	-3.8			
	II	MTHF	0.50	2.80	10.74	10.26	250	-	-3.8			
	II	DME	0.45	2.90	10.50	10.00	200	-	-3.1			
	III	DMSO	-	3.20	7.37	7.04	300	-	+19.5			
	III	Pyridin	0.25	3.15	8.90	8.50	300	2.00392	+22.5			
	III	DMF	0.30	3.10	8.70	8.30	100	-	+17.5			
3,b	II	Toluol	0.38	2.85	10.30	9.76	200	2.00382	-3.8			
	II	Luftdin	0.40	2.90	10.05	9.60	200	2.00383	-2.5			
	II	Ethanol	0.40	2.90	10.00	9.60	200	2.00389	-3.8			
	II	THF	0.42	2.85	10.35	9.75	150	-	-2.8			
	II	DME	0.42	2.90	10.20	0.80	200	-	-2.8			
	III	DMSO	-	3.10	7.67	7.33	300	-	+17.5			
	III	Pyridin	0.25	3.05	9.10	8.65	350	2.00393	+17.5			
	III	DMF	0.40	3.00	9.15	8.70	300	-	+12.5			
3,c	II	Toluol	0.60	2.45	10.30	9.90	200	2.00400	-7.3			
	II	Luftdin	0.55	2.60	10.30	9.90	200	2.00398	-8.2			
3,d	II	Toluol	0.55	2.50	11.05	10.55	200	2.00400	-4.5			
	II	Luftdin	0.55	2.50	10.70	10.15	200	2.00405	-1.7			
	III	Pyridin	0.43	2.25	7.80	7.40	200	2.00427	+31.6			
3,e		Toluol	0.40	2.70	11.80	11.30	200	2.00414	-			

<sup>a</sup> Kopplung der in 3- bzw. 6-Stellung des Brenzcatechins direkt gebundenen Protonen. <sup>b</sup> Kopplung der in 4- bzw. 5-Stellung direkt gebundenen Protonen. <sup>c</sup> Bei nicht linearer Abhängigkeit sind die Werte für Raumtemperatur angegeben.

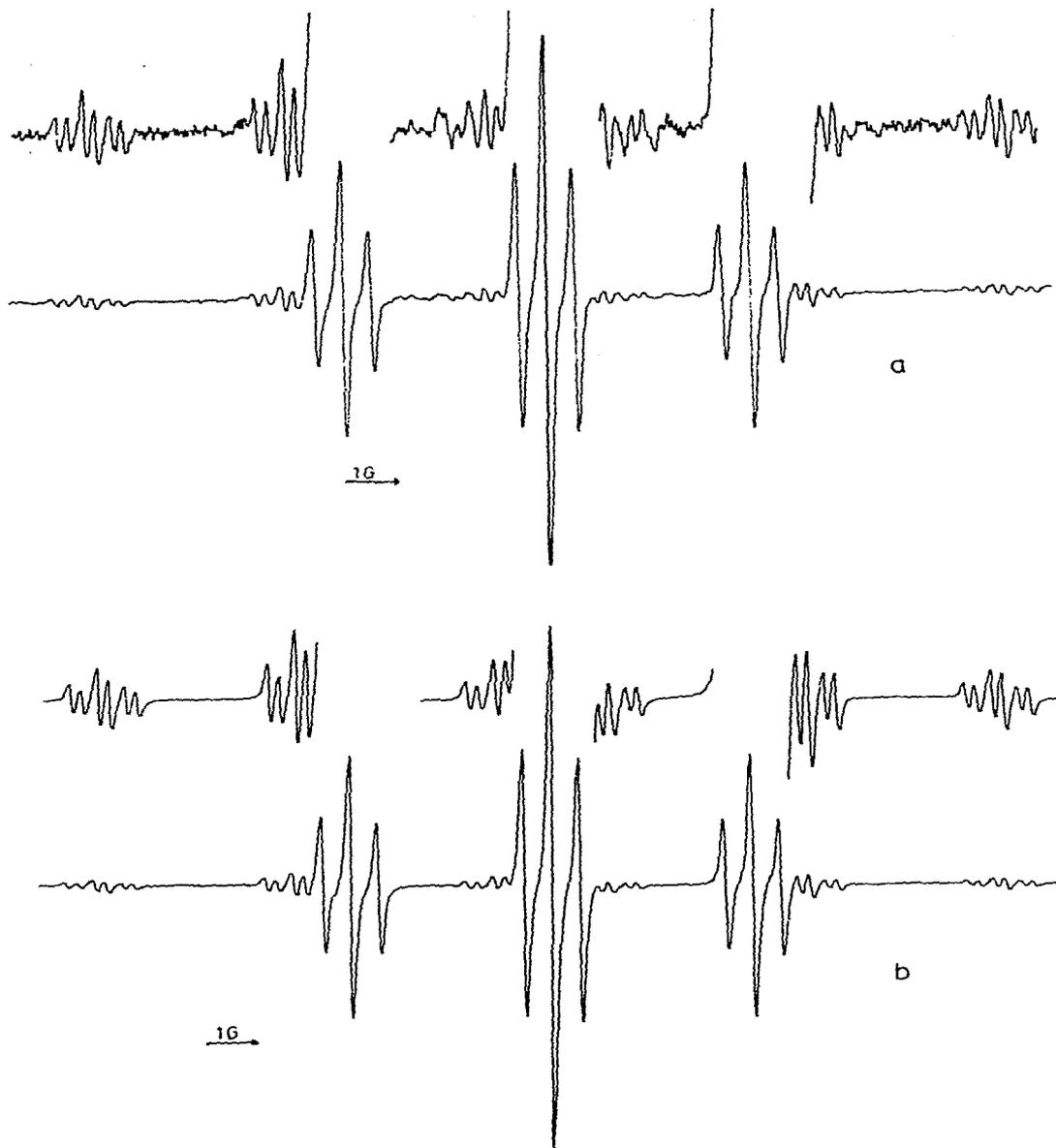


Fig. 1. ESR-Spektrum des Komplexes des Triphenylzinnhydroxid und Brenzcatechin (1,a) in Toluol bei Raumtemperatur; (a) experimentell, (b) simuliert.

mitteln geringer Donorstärke wie Toluol, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan etc. gearbeitet wird. Aber auch in Lutidin, das dem Pyridin in der Donorstärke vergleichbar sein sollte, wird ein Typ-II-Verhalten beobachtet, eine Ausnahme bildet nur der Komplex 2, d.

Der dritte Typ der untersuchten paramagnetischen Zinnkomplexe zeichnet sich dadurch aus, dass eine grosse positive Temperaturabhängigkeit der Zinnkopplung und ein negativer Temperaturgradient für den  $g$ -Faktor beobachtet werden. Einige repräsentative Beispiele sind in Fig. 3 wiedergegeben. Während

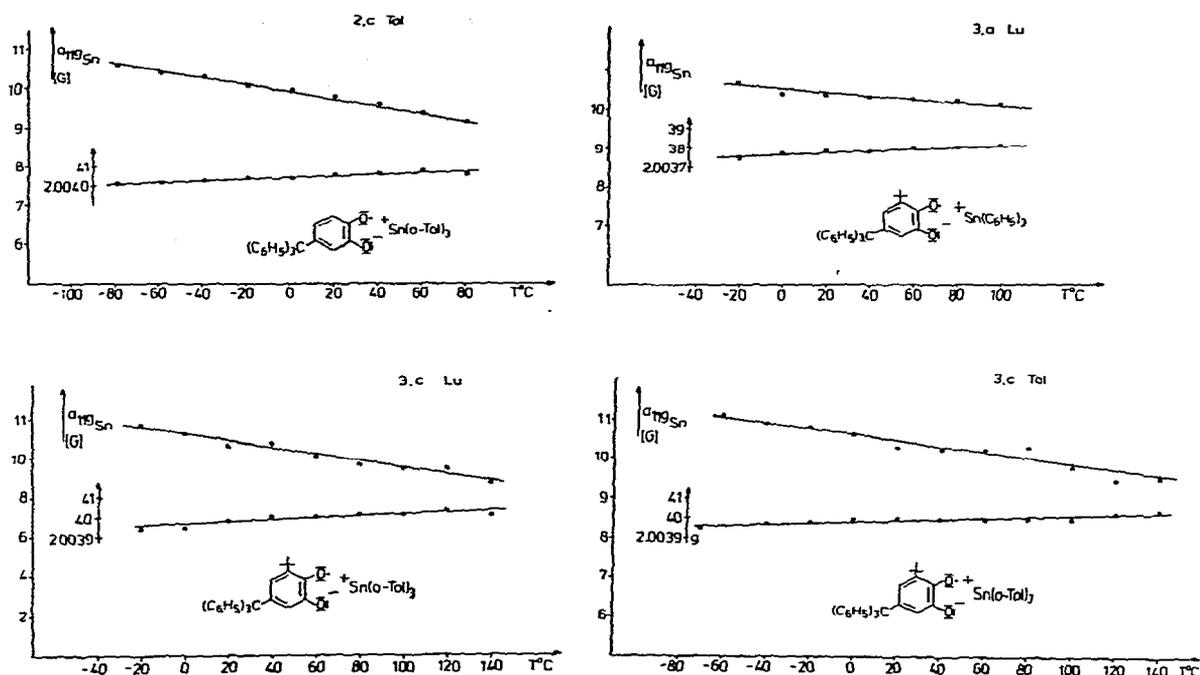


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Zinnkopplung und des  $g$ -Faktors für Radikale des Typs II.

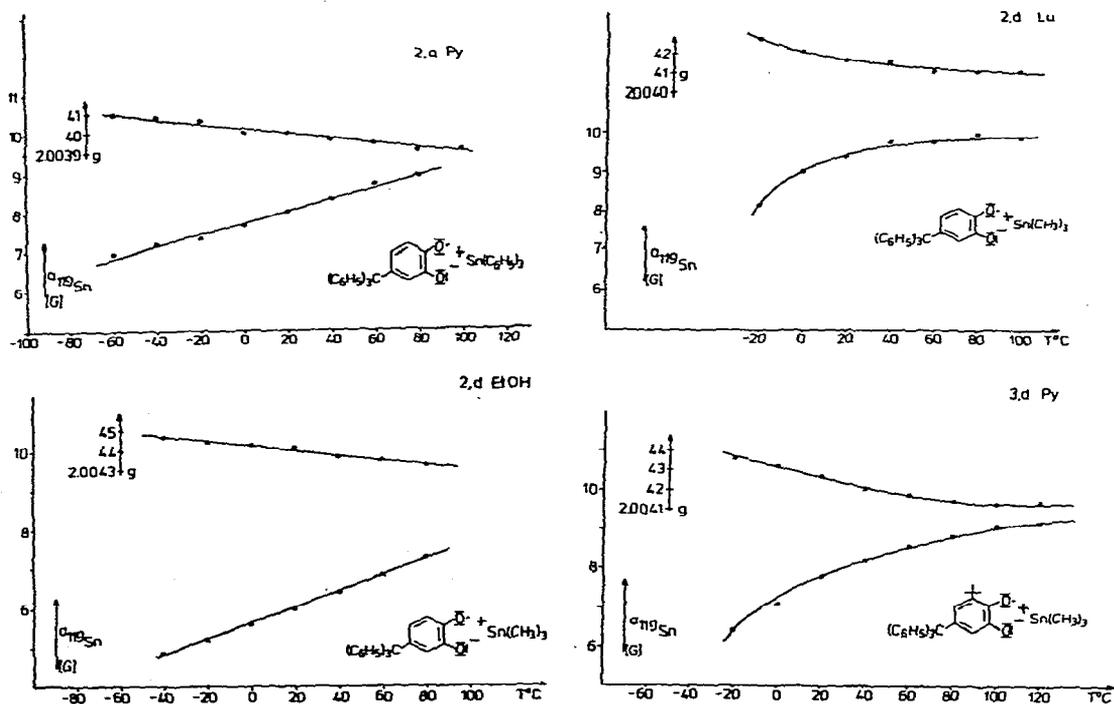


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Zinnkopplung und des  $g$ -Faktors für Radikale des Typs III.

für die Verbindungen des Typs II stets lineare Temperaturabhängigkeiten aufgefunden wurden, zeigen einige Vertreter des Typs III (3,d Py; 3,a Py; 3,b Py; 2,d Lu) bei höheren Temperaturen Annäherung an konstante Werte sowohl für die Kopplung als auch die  $g$ -Faktoren. Grundsätzlich wird ein Typ-III-Verhalten immer dann beobachtet, wenn die Radikale in Solventien grosser Donorstärke dargestellt und untersucht werden.

Aufgrund der ausgeprägten Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeiten der ESR-Parameter erscheint es naheliegend, die Reaktionsprodukte aus Brenzcatechinen und Triorganylzinnhydroxiden als Ionenpaare aus paramagnetischen Semichinonanionen und diamagnetischen metallorganischen Kationen aufzufassen. Variation sowohl des Semichinonanions als auch der Kationenkomponente haben bei Raumtemperatur und gleichem Lösungsmittel nur geringen Einfluss auf die ESR-Parameter. Eine Ausnahme bildet nur das System 2,d in Lutidin; offenbar können das "kleine" Trimethylzinnkation und das an den Sauerstoffatomen sterisch nicht gehinderte Anion auch von Lutidin so gut solvatisiert werden, dass dieses Ionenpaar in Typ III klassifiziert werden muss, während alle anderen Systeme in Lutidin Typ-II-Verhalten zeigen.

Werden die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Zinnkopplungen gegen die zugehörigen  $g$ -Faktoren aufgetragen, so ergibt sich sowohl für die Ionenpaare des Typs II als auch für die des Typs III in guter Näherung eine lineare Beziehung. Dieser Zusammenhang zwischen den beiden Messgrössen wird auch für Systeme wie z.B. 2,d Lu und 3,d Py, bei denen Zinnkopplung und  $g$ -Faktor keine lineare Funktion der Messtemperatur sind, aufgefunden. Der lineare Zusammenhang dieser beiden ESR-Parameter erleichtert die Beschreibung des zugrundeliegenden Mechanismus wesentlich. Einige Beispiele sind in Fig. 4 angegeben.

Die Extrapolation dieser Geraden auf  $g$ -Faktoren, die der Zinnkopplung  $a(^{119}\text{Sn}) = 0$  entsprechen, ergeben Werte zwischen 2.0044 und 2.0050.

Diese Beträge gleichen den  $g$ -Faktoren, die für Semichinone in Alkylaminen beobachtet werden [10] und dürfen dem freien Semichinonanion zugeordnet werden, so dass die durch Extrapolation gefundenen Werte physikalisch sinnvoll erscheinen. Die Streuung der Werte, die ausserhalb der Fehlergrenze der Messwerte liegen, kann durch die bekannte Lösungsmittelabhängigkeit der Spindichteverteilung im Anionenradikal erklärt werden.

Die Tatsache, dass sowohl bei Ionenpaaren des Typs II als auch des Typs III durch Extrapolation vergleichbare  $g$ -Faktoren gefunden werden, lässt sich so interpretieren, dass in beiden Fällen ein schnelles Gleichgewicht zwischen verschiedenen solvatisierten Spezies vorliegt. Zur quantitativen Interpretation haben wir angenommen, dass es sich im wesentlichen um ein binäres System handelt. Dabei werden mit A die Spezies bezeichnet, die keine Metallaufspaltung zeigen. Für sie wird der Terminus "freies Anion" benutzt. Die Bezeichnung B ("Kontaktionenpaar") fasst alle paramagnetischen Moleküle, die eine Metallkopplung aufweisen, als Mittelwert zusammen. Damit lassen sich die experimentell zugänglichen Grössen  $\bar{a}_M$  = mittlerer Kopplungsparameter des  $^{119}\text{Sn}$  und  $\bar{g}$  = mittlerer  $g$ -Faktor wie folgt darstellen:

$$\bar{a}_M = p_A a_A + p_B a_B \quad (1) \qquad p_A + p_B = 1 \quad (3)$$

$$\bar{g} = p_A g_A + p_B g_B \quad (2) \qquad a_A = 0$$

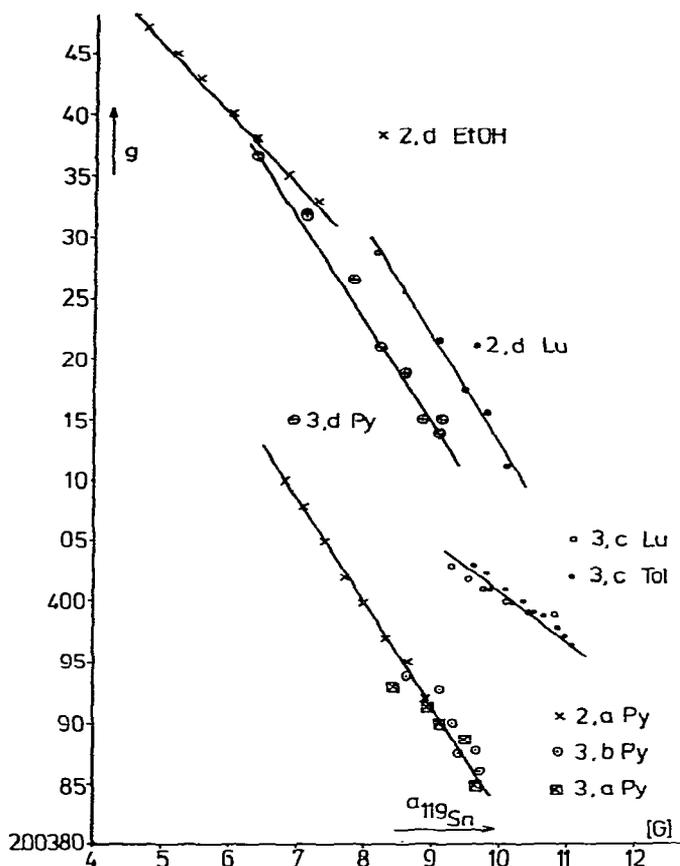


Fig. 4. Korrelation zwischen  $g$ -Faktor und Zinnkopplung für einige Ionenpaare.

$p_A$  und  $p_B$  sind die Populationen der am Gleichgewicht beteiligten Spezies, die a priori unbekannt sind, Da  $a_A$  per Definition gleich Null ist, ergibt sich aus Gl. 1 Gl.4 und daraus folgt durch Einsetzen von Gl. 3 und Gl. 4 in Gl. 2 die Gl. 5.

$$p_B = \frac{\bar{a}_M}{a_B} \quad (4)$$

$$\bar{g} = \frac{g_B \bar{a}_M + g_A}{a_B} \quad (5)$$

Diese lineare Abhängigkeit des gemittelten  $g$ -Faktors von der Metallaufspaltung entspricht weitgehend den experimentellen Befunden sowohl für die Typen II als auch III, so dass mit diesem Ansatz die vorliegenden Verhältnisse in guter Näherung beschrieben werden. Der Unterschied zwischen den beiden Typen II und III wäre dann durch unterschiedliche Solvation des Kations zu interpretieren, wobei das Radikalanion einerseits und die Lösungsmittelmoleküle andererseits um die Koordinationsplätze in der Nähe des Kations konkurrieren. Schwache oder sterisch gehinderte Donoren verlieren diese Konkurrenz, so dass bei tiefen Temperaturen der Anionen-Kationen-Kontakt begünstigt wird (Typ

II), während starke Donoren bei tiefen Temperaturen vorwiegend das Kation solvatisieren, so dass die Population des freien Anions zunimmt.

Die Steigung in Gl. 5 wird, da  $g_A$  bekannt ist, durch die unbekanntes  $g_B$  und  $a_B$ , also durch den  $g$ -Faktor und die Kopplung des Kontaktionenpaares, bestimmt. Kenntnis einer dieser Größen würde eine Bestimmung der Populationen  $p_A$  und  $p_B$  erlauben, so dass damit und aus ihrer Temperaturabhängigkeit die thermodynamischen Parameter ermittelt werden könnten.

Einige Systeme des Typs III (z.B. 2,d Lu und 3,d Py, Fig. 2, aber auch 3,a Py und 3,b Py) zeigen für die Temperaturabhängigkeit des  $g$ -Faktors und der Metallaufspaltung bei höheren Temperaturen ein Angleichen beider Größen an konstante Werte. Wenn diese Grenzwerte als die ESR-Parameter  $g_B$  und  $a_B$  der am Gleichgewicht beteiligten Spezies B angesehen werden, lassen sich z.B. mit den Gl. 3 und 4 die Populationen  $p_A$  und  $p_B$  berechnen. Damit ist  $\ln K = \ln p_A/p_B$  über den ganzen untersuchten Temperaturbereich bekannt. Die graphische Darstellung zeigt Fig. 5.

Für die 4 Systeme ergeben sich näherungsweise lineare Abhängigkeiten, aus denen die angegebenen thermodynamischen Parameter abgeschätzt werden können. Verständlich erscheinen die relativ grossen Werte für  $\Delta S$ , die als Bestätigung für Solvationsvorgänge angesehen werden können. Auf eine weitere Diskussion der Werte soll zu diesem Zeitpunkt verzichtet werden, da ihre Fehlergrenzen nicht angegeben werden können. Der wesentliche Grund ist der Unsicherheit in der experimentellen Bestimmung des Grenzwertes  $a_B$  zuzuschreiben. Die unabhängige Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten über die  $g$ -Faktoren liefert wegen der Messfehler dieser Größen keine genaueren Ergebnisse.

Doch davon abgesehen bestätigen die vorliegenden Resultate, dass Brenzcatechine mit Triorganylzinnhydroxiden unter oxidativen Bedingungen zu paramagnetischen Systemen reagieren, die sich in guter Näherung als im Sinne der

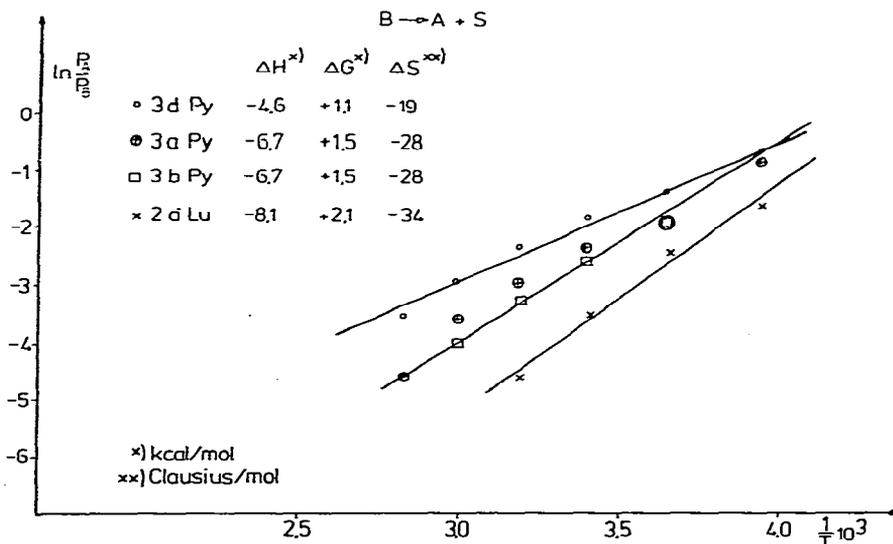


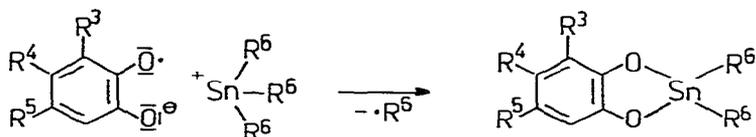
Fig. 5.  $\ln K$  gegen  $1/T$  für einige Ionenpaare des Typs III.

ESR-Zeitskala schnelle Gleichgewichte verschieden solvatisierter Spezies beschreiben lassen.

### Diamagnetische Reaktionsprodukte

Einige Stunden nach dem Zusammengeben äquimolarer Mengen eines Brenzcatechins 1–6 mit einer Zinnverbindung a–e lassen sich sowohl in den ESR-Röhrchen als auch beim Arbeiten im präparativen Massstab farblose Niederschläge beobachten, die leicht von den zunächst noch paramagnetischen Lösungen abgetrennt werden können. Die erhaltenen Reaktionsprodukte entstehen unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel (Toluol, Ethanol, Methanol) und dem Zugabeverfahren. Aus der Fülle der möglichen Kombinationen der Ausgangsverbindungen wurden einige Beispiele zur genaueren Strukturermittlung ausgewählt, wobei einerseits die leichte Zugänglichkeit der Ausgangssubstanzen und andererseits die Lösungseigenschaften von ausschlaggebender Bedeutung waren. Eine Zusammenstellung der isolierten Reaktionsprodukte ist in Tab. 4 zusammen mit den analytischen Daten angegeben.

Die bemerkenswertesten Eigenschaften der untersuchten Verbindungen sind die geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen organischen Solventien sowie die Tatsache, dass bei relativ hohen Temperaturen Zersetzung eintritt, ohne dass die Verbindungen vorher schmelzen. Die Infrarot-Spektren sind nicht sehr aussagekräftig und bestätigen nur, dass keines der beiden Ausgangsprodukte isoliert wurde. Die Elementaranalysen (s. Tab. 4) ergeben Werte, die eindeutig dafür sprechen, dass die Reaktionsprodukte aus dem eingesetzten Brenzcatechin und der verwendeten Zinnverbindung im Molverhältnis 1/1 aufgebaut sind, so dass zunächst die Reaktion wie folgt formuliert werden kann:



Es entstehen durch eine Homolyse einer Sn—C-Bindung *o*-Phenylendioxi-dialkyl- bzw. -diaryl-Zinn-Verbindungen. Die Synthesen derartiger Verbindungen wurden bereits mehrfach beschrieben, wobei zum Teil recht drastische Reaktionsbedingungen angewendet wurden.

So werden z.B. bei der Umsetzung von Brenzcatechin mit Dialkyldichlorstannanen [11,12] Reaktionsprodukte erhalten, die unseren Verbindungen weitgehend analog sind. Potentiometrische Untersuchungen [13] dieser Reaktion in wässrigem Medium und die Umsetzung von Dialkyldiisopropoxistannanen und Brenzcatechinen sprachen für das Vorliegen von 1/1-Komplexen. Demgegenüber sind die Mössbauerparameter, die für einige *o*-Phenylendioxi-dialkylstannane bestimmt wurden [14], mit Monomeren nicht zu vereinbaren, so dass die Autoren polymere Strukturen vorschlagen.

Auch bei der Addition von Stannylene an *o*-Chinone [15] und bei der Umsetzung von Distannanen mit Di-*t*-butylbenzochinonen-(1,2) [16] werden analoge Produkte erhalten. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen ergeben Werte, die den Dimeren entsprechen.

Die von uns dargestellten Substanzen waren ebenfalls schwerlöslich. Trotzdem konnten an einigen Verbindungen (1,b; 5,a; 6,a und 6,b) Protonenresonanz-Untersuchungen durchgeführt werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die flächenbezogene Auswertung dieser Daten zeigt eindeutig, dass in den vorliegenden Verbindungen mit einer Brenzcatechineinheit zwei Reste, die als Triorganylzinnhydroxid in die Reaktion eingesetzt werden, verbunden sind. 1,b und 6,b zeigen nur jeweils ein Methylgruppen-Signal und 5,a; 6,a sowie 6,b die dem eingesetzten Brenzcatechin entsprechende Zahl der t-Butyl-Absorptionen, so dass die Spektren entweder den oben formulierten Monomeren oder sehr symmetrisch aufgebauten Oligomeren zugeordnet werden müssen. Die Frage, ob ein oder zwei Zinnatome am Aufbau der isolierten Verbindungen beteiligt sind, lässt sich leicht durch massenspektroskopische Untersuchungen klären. Da in den vorliegenden Fällen sehr grosse Moleküle untersucht werden müssen, werden die relativen Intensitäten der Molpeaks und der Fragmente nicht in einfacher Weise von den Zinnisotopen bestimmt, sondern es treten durch die Überlagerung mit den  $^{13}\text{C}$ -Peaks beträchtliche Intensitätsverschiebungen auf. Um die Interpretation der Spektren zu erleichtern, hat einer von uns (K. Scheffler) ein Programm zur Simulation von Isotopenmustern erstellt. Die in der Tabelle (Tab. 3) angegebenen  $m/e$ -Werte entsprechenden  $^{120}\text{Sn}$ ; die Intensitäten der anderen Isotopenpeaks stimmen mit den simulierten Werten sowohl bei der Elektronenstossanregung (ES) als auch der Feld-Desorptionsmethode (FD) innerhalb einer Fehlergrenze von 10% überein und werden zur leichteren Übersicht weggelassen.

Bei allen untersuchten Verbindungen lassen sich in den ES-Spektren Peaks auffinden, die dem Molgewicht der Monomeren entsprechen; allerdings sind die relativen Intensitäten sehr unterschiedlich. Die Verbindungen 5,e, 6,a und 6,b zeigen ausserdem geringe Intensitäten bei  $m/e$ -Werten, die Dimeren entsprechen. Diese Beobachtungen konnten durch die FD-Untersuchungen bestätigt werden. Die Fragmentierung aller Verbindungen verläuft im wesentlichen einerseits durch Spaltung von Sn-C-Bindungen und andererseits unter Abbau der Brenzcatechinsubstituenten. Auffallend ist, dass in den Spektren der Reaktionsprodukte 1,a, 1,b, 6,a und 6,b mit relativ grosser Intensität die Fragmente  $^+\text{SnR}_3^6$  beobachtet werden. In vielen Fällen lassen sich auch  $m/e$ -Werte auffinden, die den Ionen  $^+\text{SnR}_4^6$  zugeordnet werden müssen. Entsprechende Ionen werden bei

(Fortsetzung s.S.211)

TABELLE 2

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

(Chemische Verschiebung in ppm, Raumtemperatur-Werte, Lösungsmittel DMF- $d_6$ : Standard TMS extern)

Zuordnung	Produkt aus			
	1,b	5,a	6,a	6,b
4- bzw. 5-t-Bu	—	1.23	1.23	1.23
3-t-Bu	—	—	1.48	1.47
CH <sub>3</sub>	2.32	—	—	2.32
Brenzcatechinprotonen	6.44—6.66	6.49—6.83	6.53—6.69	6.44—6.72
Arylzinnprotonen	7.23—7.76	7.41—7.90	7.41	7.23—7.80

TABELLE 3  
 MASSENSPEKTREN DER UNTERSUCHTEN REAKTIONSPRODUKTE

Fragment	Produkt aus															
	1,a		1,b		1,e		2,d		5,d		5,e		6,a		6,b	
	m/e	Int	m/e	Int	m/e	Int	m/e	Int	m/e	Int	m/e	Int	m/e	Int	m/e	Int
$M_2^+$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$M^+$	382	100	410	7	342	6	500	28	314	36	398	97	494	100	522	100
$M^+ - a, b$	—	—	—	—	—	—	423 a	46	299 b	100	383 b	88	479 b	87	507 b	76
$^+SnR_3^6$	351	22	393	23	—	—	—	—	—	—	—	—	351	16	393	35
$M^+ - R_6^b$	305	37	—	—	285	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$M^+ - R_6^a$	228	52	228	5	228	99	470	8	284	14	284	30	—	—	—	—
$[M^+ - R_6^a] - a, b$	—	—	—	—	—	—	393 a	26	269 b	72	269 b	100	325 b	29	325 b	28
$^+SnR_2^6$	270	18	302	14	—	—	—	—	—	—	—	—	274	8	302	17
$^+SnR_6^6$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	197	15	211	15
PD	—	—	—	—	—	—	500	100	—	—	796	30	988	30	1044	5
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	398	100	494	100	522	100

<sup>a</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>b</sup> CH<sub>3</sub>.

TABELLE 4  
ANALYTISCHE DATEN DER UNTERSUCHTEN REAKTIONSPRODUKTE

Reaktions- produkte aus	Ausb. (%) Zers- Temp. (°C)	Summenformel	Mol.-Masse <sup>a</sup>		Analyse (Gef. (ber.) (%))	1H-NMR (ppm)
			Ber.	Gef. b		
1,a	78		382	383	57.09 (56.54)	—
	280	$C_{18}H_{14}O_2Sn$	(762)	(762)	(3.67)	
1,b	61		410	410	58.96 (58.54)	2,32 CH <sub>3</sub> 6.44—6.66 Protonen von 1 7.23—7.76 Protonen von b
	200	$C_{20}H_{18}O_2Sn$	(—)	(—)	(4.21) (4.39)	
1,c	65		342	342	50.05 (49.12)	6.04 (6.43)
	170	$C_{14}H_{22}O_2Sn$	(—)	(—)	(6.43)	
2,d	67		500	500	64.52 (64.80)	4.85 (4.80)
	300	$C_{27}H_{24}O_2Sn$	(—)	(—)	(4.85)	
5,d	65		314	314	45.62 (45.86)	5.65 (5.73)
	300	$C_{12}H_{18}O_2Sn$	(—)	(—)	(5.73)	
5,e	66		398	398	54.59 (54.27)	7.80 (7.54)
	245	$C_{18}H_{30}O_2Sn$	(796)	(796)	(7.54)	
6,a	90		494	494	63.32 (63.16)	1.23 t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 7.41 Protonen von a 1.48 t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 6.53, 6.69 Protonen von 6
	220	$C_{26}H_{30}O_2Sn$	(988)	(988)	(6.07)	
6,b	72		522	522	64.52 (64.37)	1.23 t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 2.32 CH <sub>3</sub> 1.47 t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 7.23—7.80 Protonen von b 6.44, 6.72 Protonen von 6
	250	$C_{28}H_{34}O_2Sn$	(1044)	(1044)	(6.51)	

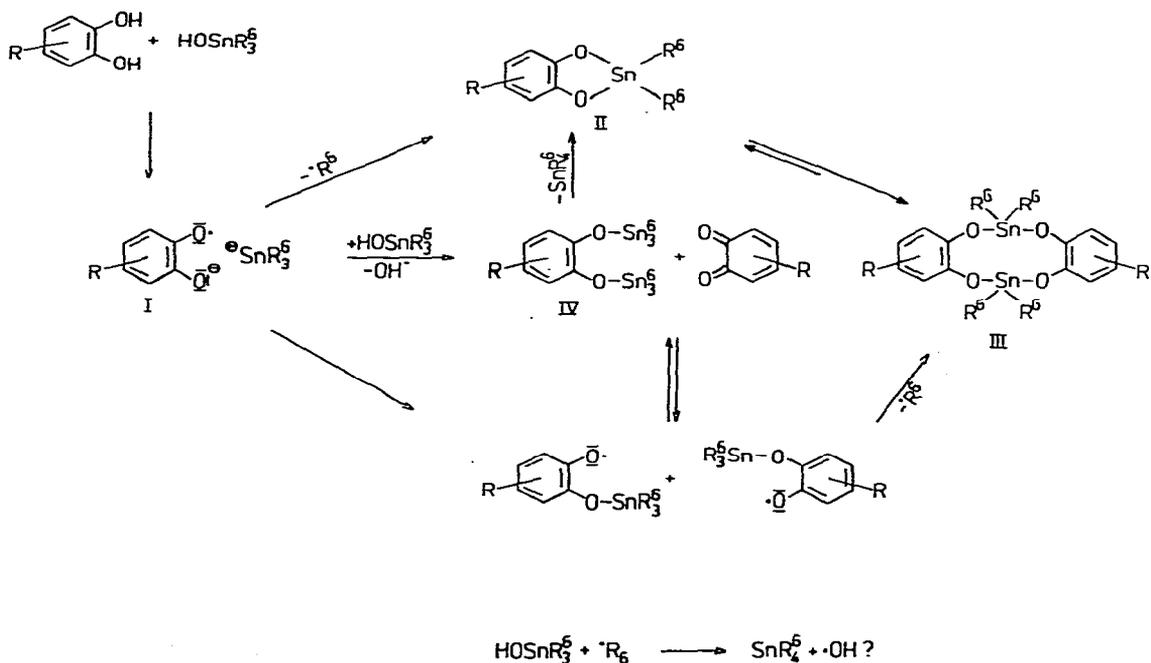
<sup>a</sup> Berechnet für 120Sn. <sup>b</sup> Massenspektrometrisch durch Elektronenstoßanregung; Werte, die durch Felddesorption erhalten werden, sind in Klammern angegeben.

den Substanzen, die durch Umsetzung von Brenzcatechinen mit aliphatischen Zinnverbindungen **d** und **e** gewonnen wurden, nicht beobachtet. Dieses Ergebnis lässt sich so interpretieren, dass im Verlaufe der Reaktion Moleküle des Typs  $\text{SnR}_4^6$  gebildet werden. Im Fall  $\text{R}^6 = \text{Alkyl}$  sind die Tetramethyl- bzw. Tetrabutylstannane leicht löslich, so dass sie in dem Reaktionsmedium verbleiben und auf diese Weise nicht im Festkörper enthalten sind. Die geringe Intensität der Peaks, die den Ionen  $^+\text{SnR}_4^6$  ( $\text{R}^6 = \text{Aryl}$ ) entsprechen, wird auch bei der massenspektroskopischen Untersuchung (ES) von Tetraarylstannanen beobachtet. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes **4,a** konnte sogar Tetraphenylstannan isoliert und durch Vergleich mit authentischem Material charakterisiert werden.

## Diskussion

Durch die Untersuchungen des zeitlichen Verlaufs der Intensitäten der ESR-Signale in Abhängigkeit von den relativen Konzentrationen der beiden Reaktionskomponenten geht hervor, dass der erste Reaktionsschritt in der Bildung diamagnetischer Zinnkomplexe besteht. Daran schliesst sich eine Oxidation zu paramagnetischen Komplexen **I** an, die am besten als Ionenpaare aufgefasst werden. Diese paramagnetischen Komplexe können sich offenbar über verschiedene Folgereaktionen zu diamagnetischen Produkten stabilisieren.

Die erste Möglichkeit besteht offenbar in einer intramolekularen  $\text{S}_{\text{H}2}$ -Reaktion, wobei unter Homolyse einer Sn—C-Bindung ein zunächst monomeres Molekül **II** gebildet wird. Das Vorliegen derartiger Monomere wird im wesentlichen durch die grosse Intensität der entsprechenden *m/e*-Werte in den FD-Massenspektren gestützt.



Diese monomeren Moleküle können grundsätzlich mit den Dimeren III in einem Gleichgewicht vorliegen, das aber, wie kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen [16] in Übereinstimmung mit der beobachteten Schwerlöslichkeit zeigen, weitgehend auf der rechten Seite liegen müsste. Da die Lebensdauer der Radikale I bei Überschuss der metallorganischen Reaktionskomponente wesentlich abnimmt, muss ein Reaktionsschritt beteiligt sein, an dem unkomplexierte Triorganylzinnhydroxid-Moleküle beteiligt sind. Dadurch könnten Verbindungen vom Typ IV entstehen, die aber unter den angewendeten Reaktionsbedingungen nicht stabil sind, da weder in den ES- noch in den FD-Massenspektren entsprechende  $m/e$ -Werte beobachtet werden konnten. Damit in Übereinstimmung befinden sich auch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, deren Integration der Signale eindeutig für Moleküle des Typs II oder III spricht. IV kann z.B. durch Abspaltung eines Moleküls  $\text{SnR}_2^+$  in II übergehen oder durch Reaktion mit durch Oxidation aus I entstandenem *o*-Benzochinon zu I kompropportionieren. Die Bildung von Tetraorganylstannanen im Verlauf des Reaktionsgeschehens konnte einerseits aufgrund der massenspektroskopischen Untersuchung und andererseits durch Isolierung und Vergleich mit authentischem Material eindeutig gesichert werden. Eine weitere Möglichkeit für die Bildung von  $\text{SnR}_4^+$  könnte in der Reaktion von  $\text{R}^6$  mit Triorganylzinnhydroxid bestehen. Schliesslich besteht die Möglichkeit des Aufbaus von III durch die Reaktion zweier Moleküle II miteinander, wobei es sich jedoch nicht um eine Radikaldimerisierung, sondern um eine doppelte intermolekulare  $\text{S}_{\text{H}2}$ -Reaktion handeln dürfte. Anhand der vorliegenden Untersuchungsergebnisse lassen sich zur Zeit noch keine eindeutigen Kriterien angeben, aufgrund derer eine Wichtung der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten vorgenommen werden kann. Gesichert ist hingegen, dass Triorganylzinnhydroxid mit Brenzcatechinen über Reaktionszwischenstufen der paramagnetischen Ionenpaare auf einfache Weise in guten Ausbeuten zu Verbindungen des Typs II bzw. III reagiert, vermutlich liegen diese im Festkörper nebeneinander als höhermolekulare Aggregate [14] vor.

## Experimenteller Teil

### *Synthese der Ausgangsverbindungen*

Die Triorganylzinnhydroxide wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die käuflichen Brenzcatechine wurden durch ein- oder mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt. Das 3-*t*-Butyl-5-triphenylmethyl-brenzcatechin wurde nach einer Vorschrift von Mayer [17] erhalten.

### *ESR-Untersuchungen*

Das Triorganylzinnhydroxid und der betreffende Ligand wurden im Molverhältnis 1/1 in ein ESR-Messröhrchen eingefüllt. Nach Überschichten des Gemisches mit dem gewünschten Lösungsmittel wird die Mischung mit Reinstickstoff gespült und nach Optimierung der Radikalkonzentration abgeschmolzen. Bei zu kleinen Radikalkonzentrationen kann durch Zugabe von Dibenzoylperoxid oder durch Bestrahlung mit UV-Licht die Konzentration an paramagnetischen Verbindungen gesteigert werden.

Die ESR-Messungen wurden mit dem Gerät E12 der Fa. Varian mit 100 kHz Feldmodulation durchgeführt. Die  $g$ -Faktoren sind durch Vergleichsmessungen

in einem Doppelhohlraumresonator an den  $g$ -Faktor des 4-Butoxy-2,6-di-*t*-butyl phenoxyls ( $g = 2.00463$ ) bestimmt worden. Die eingestrahlte Senderenergie betrug etwa 2 mW, die Modulationsamplitude war stets kleiner als die halbe Linienbreite. Zur Temperaturvariation wurde die Temperatureinheit V 4540 der Firma Varian benützt. Eine zusätzliche Temperaturkontrolle durch ein Kupferkonstantanthermo-Element ergab, dass relative Temperaturen mit einer Genauigkeit von  $\pm 3^\circ\text{C}$  bestimmt werden können. Zur Spektrensimulation wurde das Varian-Datengerät S 122 benutzt.

#### *Darstellung der diamagnetischen Endprodukte*

Äquimolare Mengen des Triorganylzinnhydroxids und des jeweiligen Brenzcatechins wurden in der gerade notwendigen Menge des Lösungsmittels separat aufgelöst. Als Solvens dienten Methanol, Ethanol oder Toluol. Die Lösungen der beiden Reaktionspartner wurden zunächst filtriert und dann miteinander vermischt. Nach etwa ein bis zwei Tagen fällt die Hauptmenge des im allgemeinen farblosen Niederschlags aus. Dieser wurde abgesaugt und mit dem jeweiligen Lösungsmittel gewaschen und bei  $50^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet. Die analytischen Daten der isolierten Verbindungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

#### Dank

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Untersuchungen unterstützt. Wir danken beiden Institutionen für ihre grosszügige Hilfe.

#### Literatur

- 1 H.B. Stegmann und K. Scheffler, Chem. Ber., 103 (1970) 1279.
- 2 W. Über, Dissertation, Universität Tübingen 1977.
- 3 H.B. Stegman, W. Über und K. Scheffler, Z. Anal. Chem., 286 (1977) 59.
- 4 W. Über, J. Strähle, H.B. Stegmann und K. Scheffler, Z. Naturforsch. B, 32 (1977) 355.
- 5 H.B. Stegmann, K. Scheffler und F. Stöcker, Angew. Chem., 83 (1971) 538.
- 6 H.B. Stegmann, K. Scheffler und F. Stöcker, Angew. Chem., 82 (1970) 481.
- 7 Eine Übersicht über die neuere Literatur findet sich bei W. Lubitz, M. Plato, K. Moebius und R. Bichl. J. Phys. Chem., 83 (1979) 3407.
- 8 S.G. Kukes, A.I. Prokof'ev, N.N. Bubnov, S.P. Solodovnikov, E.D. Korniets, D.N. Kravtsev und M.I. Kabachnik, Dokl. Akad. Nauk SSR, 229 (1976) 877.
- 9 A. Alberti und A. Hudson, Chem. Phys. Letters, 48 (1977) 331; J. Chem. Soc., Perkin II, (1978) 1098.
- 10 H.B. Stegmann, K.B. Ulmschneider und K. Scheffler, J. Organometal. Chem., 101 (1975) 145.
- 11 H.J. Emel'ús und J.J. Zuckerman, J. Organometal. Chem., 1 (1964) 328.
- 12 M. O'Hara, R. Okawara und Y. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 38 (1965) 1379.
- 13 R.C. Mehrotra, V.D. Gupta und C.K. Sharma, Z. Naturforsch. B, 27 (1972) 386.
- 14 P.J. Smith, R.F.M. White und L. Smith, J. Organometal. Chem., 40 (1972) 341.
- 15 W.P. Neumann, Privatmitteilung; P. Seifert, Dissertation, Universität Dortmund 1977.
- 16 G.A. Razuvaev, V.A. Tsjarjapkin, L.V. Gorbunova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov und E.S. Klimov, J. Organometal. Chem., 174 (1979) 47.
- 17 R. Mayer, Dissertation, Universität Tübingen 1959.