

ÜBER EIN "MESOMERES" ZINNRADIKAL

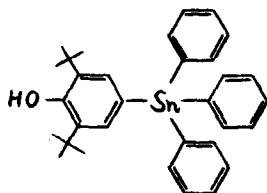
Hartmut B. Stegmann und Klaus Scheffler

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 30 September 1964)

Im Zuge der Untersuchungen verschieden substituierter Aroxyly (1) haben wir in die 4-Stellung des 2,6-Di-tert.-butyl-phenols eine Triphenylstannylgruppe eingeführt, um in dem durch Dehydrierung entstehenden Radikal das Verhalten des Einzelelektrons gegenüber einem Heteroatom der 4. Gruppe des Periodensystems zu studieren.

Das Ausgangsphenol I ist durch Umsetzung von Lithiumtriphenylstannan (2) mit dem 4-Jod-2,6-di-tert.-butyl-phenol zugänglich.



[4-Hydroxy-3,5-di-tert.-
butyl-phenyl-(1)]-triphenyl-
stannan (I)

Die Dehydrierung der benzolischen Lösung von I liefert eine grüne paramagnetische Lösung, deren ESR-Spektrum (+) (Abb. 1) über einen Bereich von ca. 64,6 Gauß 3 Gruppen von Linien erkennen läßt.

(+) Die Spektren wurden mit einem Varian-Gerät (12", 100 KHz) aufgenommen. Die Apparatur wurde dem Direktor des Chemischen Institutes der Universität Tübingen von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt.

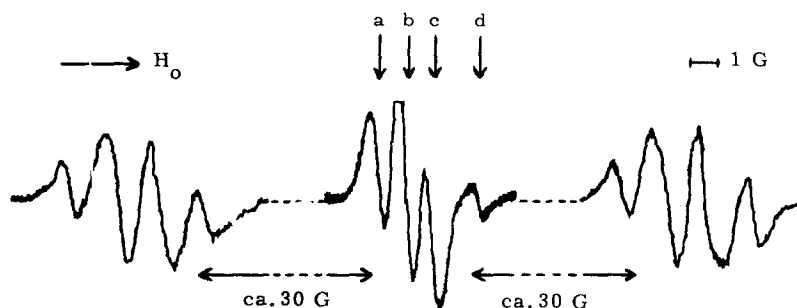


Abb. 1. ESR-Spektrum von [4-Oxyl-3,5-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-tri-phenylstannan (Ia) in Benzol bei Raumtemperatur

Das Signal bei mittlerem Feld besteht aus einem recht intensiven Triplet (a b c Abb. 1) mit dem Intensitätsverhältnis von 1 : 2 : 1 und einem Kopplungsfaktor von $a = 1,00$ Gauß. An der Hochfeldseite dieses Triplets schließt sich noch eine wesentlich schwächere Komponente (d Abb. 1) an. Offenbar überlagern sich in diesem Bereich die Spektren zweier verschiedener Radikale mit unterschiedlichen g -Faktoren. Da mit fortschreitender Oxydation die Intensität des intensiven Triplets (a b c) auf Kosten der kleineren Komponente (d) ansteigt, dürfte es sich bei dem Triplet um das ESR-Signal eines paramagnetischen Zersetzungsproduktes von Ia handeln. Die 4. Komponente (d) ist offenbar, wie unten genauer gezeigt wird, die letzte (Hochfeld-)Linie des Triplets (++) von Ia, während die zugehörigen ersten beiden Komponenten völlig in dem sehr starken Triplettsignal a b c untergehen.

(++) Für das Radikal Ia ist ohne Berücksichtigung der magnetischen Sn-Kerne ein Triplet zu erwarten, da erfahrungsgemäß bei Aroxylen des vorliegenden Typs nur Kopplungen mit den m -Protonen des "Aroxylkerns" zu beobachten sind.

Die beiden ca. 30 Gauß vom Zentrum entfernten Quartetts (Intensitäten etwa 1 : 3 : 3 : 1) des Spektrums führen wir auf eine Wechselwirkung des Radikalelektrons mit den magnetischen Zinnkernen zurück. Im natürlichen Isotopengemisch, das zur Synthese des Phenols verwendet wurde, sind folgende magnetischen Kerne enthalten:

	Häufigkeit	magn. Moment	Kernspin
^{115}Sn	0,33%	- 0,913195 μ_{K}	1/2
^{117}Sn	7,51%	- 0,99489 μ_{K}	1/2
^{119}Sn	8,45%	- 1,04086 μ_{K}	1/2

Das ^{115}Sn bleibt auf Grund seiner geringen Konzentration ohne Einfluß auf das Spektrum. Die Isotope ^{117}Sn und ^{119}Sn bewirken jedoch auf Grund ihres Kernspins zu beiden Seiten des Zentrums jeweils zwei Triplets (++) , deren Überlagerung infolge der nur wenig unterschiedlichen magnetischen Momente zu den experimentell beobachteten Quartetts führt. Da das Gesamtspektrum hinsichtlich der beiden äußeren Liniengruppen vollständig symmetrisch ist, soll die Interpretation und Auswertung der Quartetts nur für die bei niedrigem Feld auftretenden 4 Komponenten ausführlicher vorgenommen werden; sie läßt sich sinngemäß auf das entsprechende Hochfeld-Quartett übertragen.

In Abb. 2 ist die Überlagerung der beiden Sn-Triplets schematisch wiedergegeben. Die Darstellung zeigt, daß es sich bei der vom Zentrum des Spektrums entferntesten Linie um die erste Komponente des " ^{119}Sn -Triplets" (++) handelt, während auf der der Mitte zugewandten Seite die letzte Komponente des " ^{117}Sn -Triplets" (++) praktisch ungestört auftritt.

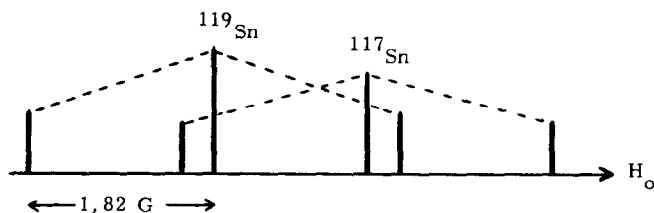


Abb. 2. Schematische Darstellung des "low field"-Quartetts

Das auf diese Weise zugängliche Intensitätsverhältnis $^{119}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ ergibt einen experimentellen Wert von 1,22. Innerhalb der durch das Signal-Faust-Verhältnis bedingten Fehlergrenze von ca. 10% ist die Übereinstimmung mit dem aus der Isotopenverteilung ermittelten Verhältnis von 1,13 zufriedenstellend.

Die Kopplungsparameter für die Sn-Isotope wurden zu $a_{^{119}\text{Sn}} = 61,00$ Gauß und $a_{^{117}\text{Sn}} = 58,13$ Gauß ($\pm 1\%$) bestimmt. Ihr Verhältnis $a_{^{119}\text{Sn}}/a_{^{117}\text{Sn}} = 1,049$ stimmt mit dem aus den magnetischen Momenten berechneten Wert von 1,046 ausgezeichnet überein, so daß uns die hier gegebene Interpretation der beiden Quartetts sicher erscheint. Darüber hinaus läßt sich bei erhöhter Auflösung zeigen, daß die beiden mittleren Komponenten jeweils aus zwei Linien im Abstand von 0,33 Gauß bestehen, so daß sich die theoretisch zu erwartenden 6 Linien auch experimentell nachweisen lassen. Eine vollständige Auflösung des Spektrums (Abb. 3) ist auf Grund der vorliegenden Linienbreiten von 0,5 Gauß nicht zu erreichen.

Die durch die Protonen in meta-Stellung des Aroxylrestes hervorgerufene Tripletttaufspaltung beträgt 1,82 Gauß. Sie ist natürlich von den Sn-Kopplungen unabhängig und ordnet sich so in die Reihe der früher untersuchten Aroxyle ein.

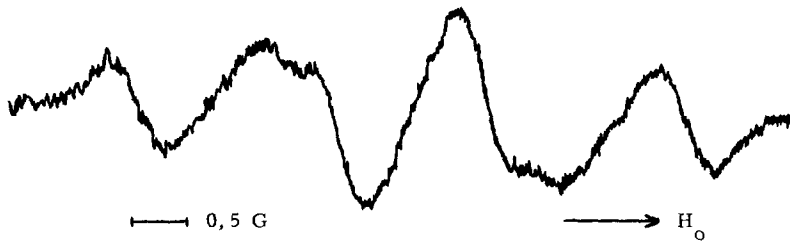


Abb. 3. "Low field"-Komponenten des ESR-Spektrums von [4-Oxyl-3,5-di-tert.-butyl-phenyl-(4)]-triphenylstannan (Ia) in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur

Der Vergleich der relativen Intensitäten der Quartetts mit der oben beschriebenen 4. Komponente des im Zentrum auftretenden Signals ergibt den theoretisch zu erwartenden Wert von magnetischen Sn-Isotopen zu unmagnetischen Sn-Kernen. Ebenso zeigen beide Signale eine gleiche zeitliche Abnahme der Intensität, so daß die Interpretation der "4. Komponente" als Hochfeld-Komponente des unmagnetischen Sn-Tripletts gesichert ist.

Somit kann bei dem untersuchten Aroxyl eine Wechselwirkung zwischen dem freien Elektron und dem Sn-Kern nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den bereits bekannten Beispielen des in 4-Stellung des Aroxyls gebundenen Phosphor- (3) und Selenkerns (4), verfügt im vorliegenden Fall das Schlüsselatom Sn über keine freien Elektronenpaare. Ohne die Verwendung von höheren Schalen des Sn-Atoms muß deshalb für die Erklärung der experimentell beobachteten Sn-Kopplung ein reiner π - σ -Mechanismus angenommen werden. In diesem Falle wäre die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons am Sn-Kern lediglich in einer s-Schale zu suchen, d.h. mit anderen Worten - eine π - π - bzw. π - α -Mesomerie, eine Mesomerie

im klassischen Sinne - würde bei dieser "Deutung" der Kopplung nicht vorliegen. Dafür sprechen auch die experimentelle Bestimmung der g -Faktoren der 4-substituierten Aroxyle (5) und ihr Vergleich mit dem hier gefundenen relativ kleinen Wert von $g = 2,0037$, der ein Auftreten des freien Elektrons am Sn als p -Elektron unwahrscheinlich macht.

Während bisher alle Versuche zum Nachweis organischer Schwermetallradikale gescheitert sind (6), lassen sich, wie in vorliegender Arbeit gezeigt wird, durch Einbau des Metallatoms in ein geeignetes Radikalsystem durchaus die Voraussetzungen für die Existenz eines "mesomeren" Zinnradikals schaffen.

Für das dieser Arbeit entgegengebrachte große Interesse danken wir Herrn Professor Dr. Eugen Müller. Unser Dank gilt ferner Fräulein U. Sautter und Fräulein H. Bürk für ihre unermüdliche Hilfe bei den recht mühsamen Untersuchungen.

- (1) E. Müller, H. Eggensperger, A. Rieker, K. Scheffler, H.-D. Spanagel, H. B. Stegmann und B. Teissier, Tetrahedron im Druck; E. Müller, H. Eggensperger, B. Teissier und K. Scheffler, Z. Naturforschg. im Druck; H. B. Stegmann und K. Scheffler, Z. Naturforschg. 19b, 537 (1964).
- (2) vgl. a. H. Gilman und S. D. Rosenberg, J. Amer. chem. Soc. 74, 531 (1952).
- (3) E. Müller, H. Eggensperger und K. Scheffler, Z. Naturforschg. 16b, 764 (1961); Liebigs Ann. Chem. 658, 103 (1962).
- (4) E. Müller, H. B. Stegmann und K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 657, 5 (1962).
- (5) H. B. Stegmann und K. Scheffler, Angew. Chem. 76, 610 (1964).
- (6) E. Müller, F. Günter, K. Scheffler und H. Fettel, Chem. Ber. 91, 2888 (1958); P. W. Selwood et al., J. Amer. chem. Soc. 61, 3168 (1939); 62, 2765 (1940); 63, 2509 (1941); 64, 1727 (1942).