

UMSETZUNG VON BRENZCATECHINEN UND AMINOPHENOLEN MIT TRIPHENYLZINNHYDROXID
ZU PARAMAGNETISCHEN ORGANOZINN-KOMPLEXEN

Hartmut B. Stegmann^{x1}, W. Uber und K. Scheffler
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1, Germany

(Received in Germany 17 May 1977; received in UK for publication 13 June 1977)

Brenzcatechine, wie in Tab. 1 angegeben, reagieren mit Triphenylzinnhydroxid in Solventien wie Toluol, Dioxan, Pyridin etc. zu paramagnetischen Komplexen, die sich leicht ESR-spektroskopisch nachweisen lassen. Die Radikalkonzentration in den Lösungen läßt sich durch Bestrahlung mit UV-Licht beträchtlich steigern. Ein Beispiel für die beobachteten Hyperfeinstrukturen ist in Abb. 1 wiedergegeben.

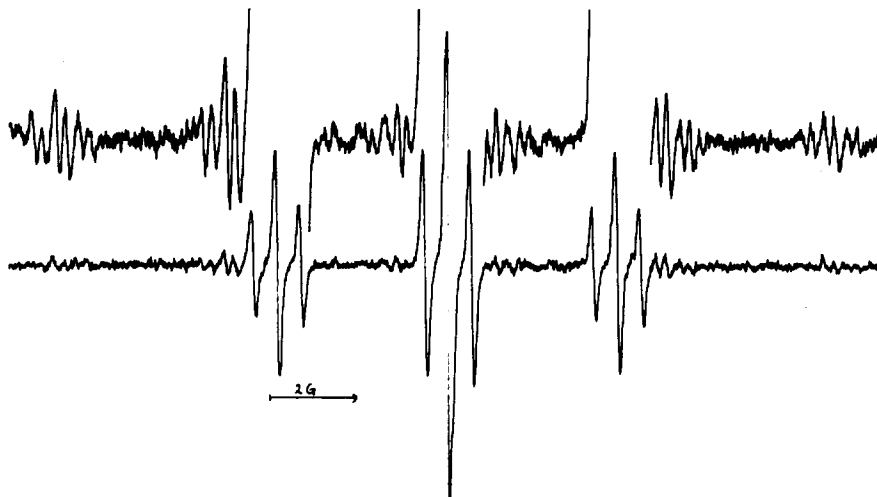
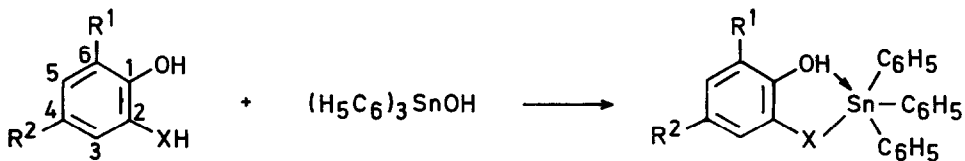


Abb. 1 ESR-Spektrum von 1,2-Dihydroxy-benzol und Triphenylzinnhydroxid in Toluol bei Raumtemperatur nach UV-Belichtung.

Die untere Spur zeigt die gewohnte Hyperfeinstruktur, die auf die Wechselwirkung des Radikalelektrons mit zwei verschiedenen Protonenpaaren zurückzuführen ist. Die Kopplungsparameter wurden zu 0,55 und 3,90 Gauß bestimmt und liegen somit in dem für o-Semichinone üblichen Bereich. An den Spektrenrändern treten zusätzliche Hyperfeinstrukturkomponenten auf, die bei erhöhter Verstärkung (obere Spur) deutlich zu erkennen sind. Diese 6 Gruppen von jeweils 6 Linien führen wir auf die Wechselwirkung des Radikalelektrons mit den magnetischen Zinnisotopen ^{119}Sn und ^{117}Sn zurück. Aus der Tatsache, daß die Protonenpaare für die beobachtete Hyperfeinstruktur verantwortlich sind, schließen wir, daß ein symmetrischer Komplex bei der Chelierung der metallorganischen Verbindung entstanden ist. Auch bei

Umsetzung von 3-tert.-Butyl-5-triphenylmethyl-benzochinon-1,2 mit Triphenylzinnhydroxid wird ein paramagnetischer Komplex beobachtet, dessen ESR-Spektrum mit dem Reaktionsprodukt aus dem entsprechenden Brenzcatechin identisch ist. Die Reaktion läßt sich auch ohne weiteres auf aliphatische Diketone bzw. Dihydroxy-Verbindungen übertragen, denn die Umsetzung von Triphenylzinnhydroxid mit einer äquimolaren Mischung von Benzil/Benzoin liefert einen paramagnetischen Komplex, dessen ESR-Spektren Hyperfeinstruktur-Komponenten zeigen, die auf die magnetischen Zinnkerne zurückgeführt werden können. Sowohl das Diketon als auch der Ketoaldehyd allein können mit Triphenylzinnhydroxid den gleichen paramagnetischen Komplex bilden, allerdings ist dazu UV-Belichtung unerlässlich. Die ESR-Spektren dieser Reaktionsprodukte sind identisch mit denen, die von anderen Autoren (1) bei der Photoreaktion von Benzil mit Hexamethyldistannan erhalten wurden.

Auch Aminophenole, deren komplex-chemisches Verhalten gegenüber thalliumorganischen Verbindungen von uns ausführlich untersucht wurde (2, 3), reagieren glatt mit Triphenylzinnhydroxid unter Bildung paramagnetischer Chelate. Die beobachtete ESR-Hyperfeinstruktur läßt sich durch Wechselwirkung des Radikalelektrons mit den Ringprotonen, einem Stickstoffkern und einem NH-Proton interpretieren. An den Spektrenrändern sind klar zusätzliche Hyperfeinstruktur-Komponenten zu erkennen, die auf eine Kopplung mit den magnetischen Zinnkernen zurückgeführt werden können. Aufgrund der Beobachtung, daß die verschiedensten Organozinn-Verbindungen mit Aminoaroxylen zu den achtgliedrigen Dibenzodioxazastannocinylen reagieren (4, 5, 6), nehmen wir an, daß die Bildung der hier beschriebenen paramagnetischen Komplexe in einer Zwei-Stufen-Reaktion verläuft. Zunächst reagiert der Ligand unter Wasserabspaltung mit der zinnorganischen Reaktionskomponente zu einem diamagnetischen Komplex, der in einem zweiten Reaktionsschritt durch Oxidation in eine paramagnetische Verbindung mit fünffach koordiniertem Zinn übergeht.



X	O				NH	
	R ¹	H	t.-C ₄ H ₉	t.-C ₄ H ₉	t.-C ₄ H ₉	t.-C ₄ H ₉
R ²	H	t.-C ₄ H ₉	C(C ₆ H ₅) ₃	t.-C ₄ H ₉	C(C ₆ H ₅) ₃	C(C ₆ H ₅) ₃

Eine Zusammenstellung der ESR-Daten der vermessenen Verbindungen ist in Tab. 1 angegeben.

Tab. 1 ESR-Parameter der Zinn-Komplexe in Toluol bei 25° C,
Kopplungen und Linienbreite in Gauß

Nr.	Ligand	$a_{119\text{Sn}}$	$a_{117\text{Sn}}$	a_{H_3}	a_{H_5}	a_{N}	a_{NH}	ΔH	g
1		10.13	9.68	0.55 ^{x)}	3.90 ^{x)}	-	-	0.12	2.00395
2		10.40	9.94	0.55	2.85	-	-	0.15	2.00380
3		10.15	9.70	0.43	2.83	-	-	0.20	2.00380
4		23.5	22.47	-	3.10	4.40	5.80	0.43	2.00300
5		7.58 (7.58)	7.26 (7.26)	1.13 (1.09)	0.47 (0.47)	1.60 (1.54)		0.10	2.00377
				a_{H_O}	a_{H_m}	a_{p}			

x) Protonenpaare xx) $a_{\text{H}}^{(9)} = 0.35$ xxx) Werte aus Lit. (1) in Klammern

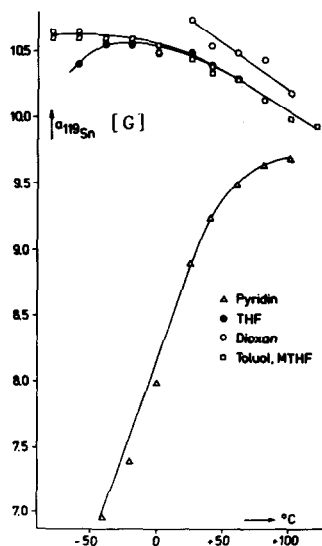


Abb. 2 Temperaturabhängigkeit des ^{119}Sn -Kopplungsparameters in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die beobachteten Zinnaufspaltungen zeigen eine starke Abhängigkeit von den paramagnetischen Liganden. Der Gang ist analog zu den Werten, die bei den paramagnetischen Thalliumkomplexen aufgefunden wurden (3), bei denen ebenfalls die Semidione die kleinste Metallaufspaltung, Semichinone eine mittlere Metallaufspaltung und Iminosemichinone die größte Kopplung mit dem Metallatom aufwiesen. Die g-Faktoren sind in allen beobachteten Fällen kleiner als die Werte, die für die freien Liganden ermittelt wurden, so daß auch diese zusätzlich zu der beobachteten Kopplung die Wechselwirkung der metallorganischen Verbindung mit dem paramagnetischen Anion beweisen. Alle untersuchten Verbindungen zeigen hinsichtlich der Metallkopplung eine starke Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit (vgl. Abb. 2). Im Bereich von Raumtemperatur wird in den untersuchten Lösungsmitteln eine Variation des Zinnkopplungsparameters von ca. 20 % aufgefunden. Bei tieferen Temperaturen nehmen die Unterschiede wesent-

lich zu. Die Temperaturabhängigkeiten für die Komplexe 2 und 4 sind zusammen mit den hier graphisch dargestellten Werten für die Verbindung 3 in Tab. 2 zusammengestellt. Außer den Steigungen sind noch die reduzierten Steigungen, die durch Division durch die Metallaufspaltung bei Raumtemperatur entstehen, angegeben. Diese reduzierten Steigungen erlauben einen Vergleich mit den Meßwerten, die an Alkali-Semichinonen gewonnen wurden. Diese Werte liegen bei -1 bis $-5 \cdot 10^{-3}$ und sind somit größenordnungsmäßig mit den bei den Zinnverbindungen ermittelten Beiträgen vergleichbar.

Tab. 2 Temperaturabhängigkeit der ^{119}Sn -Kopplungen in verschiedenen Lösungsmitteln (LM)

LM Komplex	THF		MTHF		Toluol		Dioxan		Pyridin	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
2	-7.0	-0.7	-6.0	-0.5	-10.0	-1.0	-9.3	-0.9	-	-
3	-3.6	-0.34	-5.0	-0.50	-5.0	-0.50	-7.3	-0.73	+29.0	+3.3
4	-22.2	-0.9	-20.7	-0.83	-16.2	-0.68	-29.0	-1.2	-25.0	-0.98

$$a = \left(\frac{da_{119}\text{Sn}}{dt} \right)_{\text{Tz}} [\text{mG}/^\circ\text{C}], \quad b = \left(\frac{da_{119}\text{Sn}}{dt} \right)_{\text{Tz}} / (a_{119}\text{Sn})_{\text{Tz}} \cdot 10^3 [1/^\circ\text{C}]$$

Aufgrund unserer Untersuchungsergebnisse glauben wir, daß die Bindung zwischen der metallorganischen Komponente und den paramagnetischen Liganden durch polare Beziehungen zu beschreiben ist, so daß es sich hier um Ionenpaare handeln könnte, wie sie auch bei Organothallium-Verbindungen aufgefunden wurden (3). Die Tatsache, daß für den Komplex 3 sowohl positive als auch negative Temperaturgradienten für die Zinnkopplung aufgefunden werden, könnte durch das Modell von Brustolon, Pasimeni und Corvaja (7) erklärt werden, wenn angenommen wird, daß in Abhängigkeit von der Solvation das Schwermetall unterschiedliche Abstände von den Chelatzentren einnimmt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung.

Literatur:

- (1) B. Schroeder, W.P. Neumann und H. Hillgärtner, Chem.Ber. 107, 3494 (1974).
- (2) H.B. Stegmann, K.B. Ulmschneider und K. Scheffler, J.Organometal.Chem. 72, 41 (1974); J.Organometal.Chem. 101, 145 (1975).
- (3) H.B. Stegmann, K.B. Ulmschneider, K. Hieke und K. Scheffler, J.Organometal.Chem. 118, 259 (1976).
- (4) H.B. Stegmann, K. Scheffler und F. Stöcker, Chem.Ber. 103, 1279 (1970).
- (5) W. Uber, H.B. Stegmann, K. Scheffler und J. Strähle, Z.Naturforsch. 32 b, 355 (1977).
- (6) H.B. Stegmann, W. Uber und K. Scheffler, Z.Analyt.Chem., im Druck.
- (7) M. Brustolon, L. Pasimeni und C. Corvaja, J.Chem.Soc., Farad.Trans. II, 1975, 193.