

ULRICH SCHMIDT, KARLHEINZ KABITZKE, KLAUS MARKAU
und WILHELM PAUL NEUMANN

Isolierung und Nachweis dreibindiger Zinnradikale

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., dem Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft Freiburg i. Br. und dem Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Eingegangen am 14. Mai 1965)

Durch Spaltung der Sn—H-Bindung entstanden bei der Photolyse von Triphenyl- und Triisobutylstannan im Hochvakuum dreibindige Zinnradikale, die durch Kondensation an einem tiefgekühlten Finger abgefangen wurden. — Das ESR-Signal des aliphatischen Zinnradikals zeigt eine ausgeprägtere Anisotropie und größere Breite, die auf eine stärkere Lokalisierung des ungepaarten Elektrons am Zinn des aliphatischen Radikals hinweist.

Dreibindige Radikale R_3Me mit $Me = Si, Ge, Sn$ oder Pb wurden bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Man hat aus kryoskopischen Messungen geschlossen, daß Hexaalkyl- und Hexaaryl-distannane analog zum Hexaphenyläthan in Radikale dissoziieren¹⁾. Jedoch erwiesen sich konzentrierte Lösungen als diamagnetisch, ebenso wie solche analoger Digermene und Diplumbane²⁾. Neuere Untersuchungen und insbesondere ESR-Messungen stellten sicher, daß die Sn—Sn-Bindung nicht dissoziiert³⁾. Für die Diplumbane wurde am Beispiel der Hexamesitylverbindung durch ESR-Messungen eine Dissoziation ausgeschlossen⁴⁾.

Aus der organischen Chemie des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis sind trotzdem zahlreiche Reaktionen bekannt, bei denen man dreibindige Radikale dieser Elemente als Zwischenstufen annehmen muß. So können die Hydrosilierung⁵⁾ und insbesondere die Hydrostannierung von Olefinen und anderen ungesättigten Verbindungen⁶⁾ als typische Radikalreaktionen ablaufen, wobei eine Homolyse der Si—H- bzw. Sn—H-Bindung eintritt.

1) Übersicht: E. Krause und A. v. Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, S. 357, Verlag Bornträger, Berlin 1937; R. K. Ingham, S. D. Rosenberg und H. Gilman, Chem. Reviews 60, 459 (1960).

2) P. W. Selwood, J. Amer. chem. Soc. 61, 3168 (1939); R. Preckel und P. W. Selwood, ebenda 62, 2765 (1940); H. Morris und P. W. Selwood, ebenda, 63, 2509 (1941); H. Morris, W. Byerly und P. W. Selwood, ebenda 64, 1727 (1942). Allerdings sind Reinheit und Identität des dort verwendeten Hexa-*o*-tolyl-distannans nicht über Zweifel erhaben. Es wird der Schmp. 208—210° angegeben, während die Verbindung tatsächlich bei 298—300° schmilzt (H. Gilman und S. D. Rosenberg, J. org. Chemistry 18, 1554 (1953)).

3) W. P. Neumann, E. Petersen und R. Sommer, Angew. Chem. 77, 662 (1965).

4) E. Müller, F. Günter, K. Scheffler und H. Fettel, Chem. Ber. 91, 2888 (1958); dort weitere Literatur.

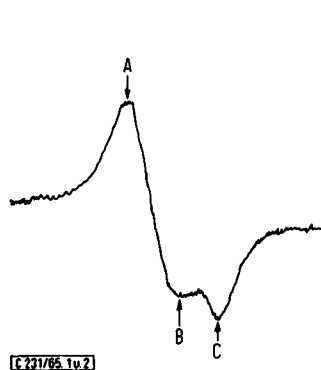
5) Übersicht: F. W. Stacey und J. F. Harris jr., Org. Reactions XIII, 150 (1963).

6) Übersicht: W. P. Neumann, Angew. Chem. 76, 849 (1964).

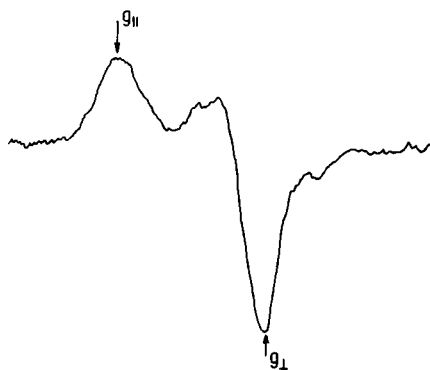
Nach Erfolgen bei der Isolierung mehrerer bei Raumtemperatur völlig instabiler Radikale⁷⁻¹¹⁾, die sich durch Abfangen bei tiefen Temperaturen aus der Gasphase physikalisch (ESR) untersuchen ließen und sich bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs haltbar erwiesen, haben wir mit der gleichen Methode auch nach dreibindigen Radikalen der schwereren Elemente der vierten Gruppe des Periodensystems gesucht. Die Ergebnisse der Photolyse des Triphenylsilans, die einige Male zu einem gelben Radikalbelag führte, der ein starkes ESR-Signal ergab, ließen sich unerklärlicherweise nur unsicher reproduzieren. Mehr Erfolg hatte unsere Suche nach dreibindigen Zinnradikalen:

Durch Photolyse des Triphenylstannans im Hochvakuum und Kondensation unmittelbar hinter der Belichtungszone an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger gelang uns die Isolierung eines hellgelben Zinnradikals, wahrscheinlich $(C_6H_5)_3\dot{S}n$. Die ESR-Messung (Abbild. 1) ergab ein starkes Signal (Nulldurchgang $g = 2.006$; Abstand Spitze A – Spitze B = ca. 17 Gauß; Abstand Spitze A – Spitze C = ca. 25 Gauß). Die Spitze bei C ($g = 1.995$ ist ungewöhnlich tief) ist evtl. durch eine Verunreinigung bedingt. Möglicherweise liegt die verwaschene anisotrope Hyperfeinstruktur eines Diphenyl-zinn-hydrid-Radikals $(C_6H_5)_2\dot{S}nH$ vor. Die radikalische Ablösung einer Arylgruppe aus Stannanen ist leicht möglich¹²⁾. Farbe und ESR-Signal sind beim langsamen Auftauen des Radikalbelages bei ca. $160^\circ K$ verschwunden.

Überraschenderweise ließ sich auch bei der Photolyse des Triisobutylzinnhydrids ein gelbes Zinnradikal abfangen. Da die aliphatische C–Sn-Bindung stabiler ist als die aromatische, dürfte hier die Spaltung der Sn–H-Bindung stark bevorzugt sein, so daß das Radikal $(i-C_4H_9)_3\dot{S}n$ entsteht. Die ESR-Messung (Abbild. 2) ergab ein



Abbild. 1. ESR-Spektrum (1. Ableitung) des Triphenylstannan-Bestrahlungsproduktes



Abbild. 2. ESR-Spektrum (1. Ableitung) des Triisobutylstannan-Bestrahlungsproduktes

- 7) Aromatische Schwefel- und Selenradikale: U. Schmidt und A. Müller, *Angew. Chem.* **75**, 299 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 216 (1963); U. Schmidt, A. Müller und K. Markau, *Tetrahedron Letters* [London] **17**, 1091 (1963); *Chem. Ber.* **97**, 405 (1964).
- 8) U. Schmidt, *Angew. Chem.* **76**, 629 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 602 (1964).
- 9) Diphenylphosphorradikal: U. Schmidt, F. Geiger, A. Müller und K. Markau, *Angew. Chem.* **75**, 640 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 400 (1963).
- 10) Diphenylarsen- und Phenyltellurradikal: l. c.⁸⁾, Lit.¹⁵⁾.
- 11) Benzoylradikal und substituierte Benzoylradikale: U. Schmidt, K. H. Kabitzke und K. Markau, *Angew. Chem.* **77**, 378 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 355 (1965).
- 12) Siehe z. B. H. Gilman und J. Eisch, *J. org. Chemistry* **20**, 763 (1955).

starkes Signal (Nulldurchgang $g = 2.008$). Im Gegensatz zum aromatischen Zinnradikal zeigt sich beim aliphatischen Radikal ein anisotroper, nahezu axialsymmetrischer g -Faktor ($g_{\parallel} \sim 2.034$; $g_{\perp} \sim 2.002$). Die Gesamtbreite Spitze – Spitze beträgt ca. 50 Gauß. Die höhere Lage und die viel größere Anisotropie weisen auf eine stärkere Lokalisierung des einsamen Elektrons am Zinnatom des *aliphatischen* Radikals hin. (Auch bei den einbindigen Schwefelradikalen findet man beim aliphatischen Cystinradikal¹³⁾ eine größere Breite und Anisotropie des ESR-Signals als bei den aromatischen Schwefelradikalen und muß deshalb auf eine stärkere Lokalisation des Elektrons am aliphatisch substituierten Schwefelradikal schließen.)

Bei den dreibindigen Zinnradikalen ist – trotz des großen Zinn-Kohlenstoffabstandes – offenbar noch eine geringe Überlappung der aromatischen und Zinn-elektronen möglich¹⁴⁾, die zu einer gewissen Delokalisierung des ungepaarten Elektrons beim aromatischen Zinnradikal führt. Andererseits ist im Dimeren (Distannan) aber der Zinn–Zinn-Abstand schon so groß und damit diese Bindung so schwach – verglichen mit den S–S- und P–P-Abständen in Disulfiden und Diphosphinen, den Dimeren der Schwefel- und Phosphorradikele – daß die Dimerisierung des Zinnradikals nicht so leicht erfolgt wie die der Radikale der zweiten Periode und hier beim Zinn sogar ein aliphatisches Radikal eingefroren werden kann. In der Reihe der Schwefelradikale ist es uns nie geglückt, ein aliphatisch substituiertes Radikal abzufangen.

Die Zunahme der thermischen Radikalstabilität beim Übergang zu schwereren Elementen haben wir auch schon bei Arsen-¹⁰⁾ und Selenradikalen^{7,8)} beobachtet, die sich stabiler als die analogen Phosphor-⁹⁾ und Schwefelradikale^{7,8)} zeigten.

Wir danken herzlich der *E. Merck AG*, Darmstadt, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, dem *Fonds der Chemie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ihre finanzielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(*i*-C₄H₉)₃SnH, Sdp.₁₂ 103–104°, und (C₆H₅)₃SnH, Sdp._{0.004} 132–133°, wurden unter Schutzgas (Argon) aus den sorgfältig gereinigten Chloriden in bekannter Weise^{15,16)} dargestellt.

Zur *Photolyse der Stannane* diente die abgebildete Apparatur. Das Stannan wurde unter Sauerstoffausschluß in A eingebracht und i. Vak. einer Dampfstrahlpumpe (0.001 Torr) verdampft. Die Badtemperatur betrug beim Triphenylstannan 20–25° und beim Triisobutylstannan –15 bis –20°. Bestrahlt wurde mit einem Brenner Q 300 der Quarzlampengesellschaft Hanau, der dem Quarzrohr eng anlag. Nach jedem Versuch wurde das Quarzrohr mit Chromschwefelsäure gereinigt und ausgeglüht. Das Radikal wurde an einer von flüssigem

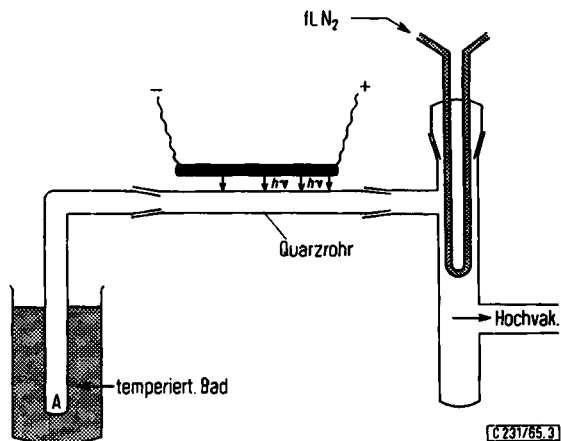
¹³⁾ Y. Kurita und W. Gordy, J. chem. Physics **34**, 282 (1961).

¹⁴⁾ Eine Überlappung von aromatischen und Zinn-Orbitalen ($d\pi-p\pi$ -Bindung) ist nach spektroskopischen und anderen Befunden anzunehmen, siehe z. B. J. Chatt und A. A. Williams, J. chem. Soc. [London] **1954**, 4403; R. W. Bott, C. Eaborn und D. R. M. Walton, J. organomet. Chem. **2**, 154 (1964); V. S. Griffith und G. W. A. Derwish, J. Molecular Spectroscopy **3**, 165 (1959); **11**, 81–91 (1963); dort weitere Literatur.

¹⁵⁾ W. P. Neumann, H. Niemann und R. Sommer, Liebigs Ann. Chem. **659**, 27 (1962); W. P. Neumann, Angew. Chem. **75**, 225 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 165 (1963).

¹⁶⁾ G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes und J. G. A. Luijten, J. appl. Chem. **7**, 366 (1957).

Stickstoff durchflossenen Kapillare aus Duran 50 kondensiert, von der nach ca. 5–10 Stdn. Bestrahlung ein Stück unter flüssigem Stickstoff abgebrochen und schnell in den mit flüssigem Stickstoff gefüllten Meßdewar gesteckt wurde. Während der Versuche wurde zwischen Kondensationsteil und Hochvakuumpumpe ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Finger geschaltet, um Rückdiffusion von Pumpenöl aus der Hochvakuumpumpe an die Kapillare auszuschließen. In allen Fällen wurde nach Verlöschen des Radikalsignals nach dem Auftauen das ESR-Spektrum der verwendeten Kapillare gemessen. Duran 50 enthält praktisch keine störenden paramagnetischen Ionen. — Die ESR-Messungen wurden mit einem Varian-Spektrometer Typ V 4500 durchgeführt.



Abbild. 3. Photolyse-Apparatur für Triphenylstannan und Triisobutylstannan

[231/65]