

Substituenteneffekte und Störung von π -Systemen, XXXV [1] Radikalanionen Zinn-substituierter Naphthaline

Substituent Effects and Perturbation of π Systems, XXXV [1]
Radical Anions of Tin-Substituted Naphthalenes

Hans Bock, Wolfgang Kaim und Holger Tesmann [2]
Institute für Anorganische Chemie der Universitäten Frankfurt und München

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

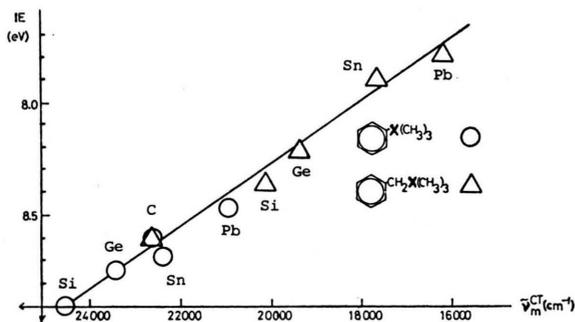
Z. Naturforsch. **33b**, 1223–1226 (1978); eingegangen am 31. Juli 1978

Tin Organic Compounds, Reduction to Radical Anions, ESR Spectra, π Perturbation

Novel radical anions of trimethylstannyl substituted naphthalenes and their ESR spectra are reported. Both ^{119}Sn and ^{117}Sn coupling can be assigned unequivocally. The perturbation of π systems by R_3X substituents of group IV b elements $\text{X} = \text{C, Si, Ge, Sn}$ and Pb is discussed with respect to photoelectron ionization potentials, charge transfer excitations, half-wave reduction potentials and ESR spin distribution.

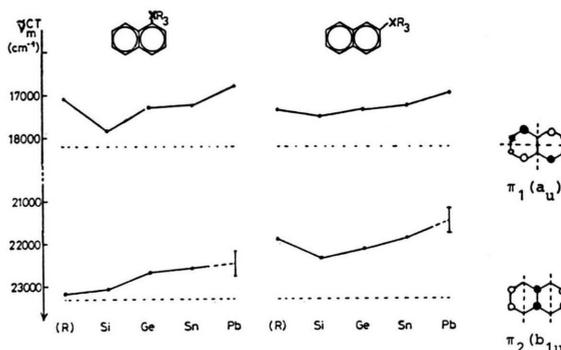
Nur wenige beständige [3] Zinn-haltige Radikale konnten bislang erzeugt und eindeutig nachgewiesen werden; zu ihnen gehören die photochemisch gewonnenen [4] Species $\cdot\text{Sn}(\text{CH}(\text{SiR}_3)_2)_3$ und $\cdot\text{Sn}(\text{N}(\text{SiR}_3)_2)_3$. Demgegenüber sind die beiden bekannten Radikalanionen – erhalten durch Einelektronen-Reduktion aus 4.4'-Bis(trimethylstannyl)-biphenyl [5] oder aus 1.1-Dimethyl-2.3.4.5-tetra-phenyl-1-stannacyclopentadien-2.4 [6] teils unbeständig und ESR-spektroskopisch nicht zweifelsfrei zugeordnet [5] oder nur unzureichend charakterisiert worden [7].

Eine systematische Suche [8] nach geeigneten Ausgangsverbindungen für „persistente“ [3] Radikalanionen beginnt vorteilhaft mit einer Diskussion der Effekte von Substituentengruppen $-\text{SnR}_3$ z. B. anhand einer Korrelation photoelektronenspektroskopischer [2, 9] und durch CT-Anregung ermittelter erster Ionisierungsenergien [10]:



Man erkennt: Im Radikalkation-Grundzustand sind alle Gruppen Donatoren; relativ zu Alkylresten CR_3 erhöhen Gruppen $\text{SiR}_3 > \text{GeR}_3 > \text{SnR}_3$ die erste Ionisierungsenergie. Auch bei Naphthalin-

Derivaten lassen sich die π -Störungen durch α - oder β -ständige R_3X -Gruppen anhand der zugehörigen π -Orbitale erläutern:



Erwartungsgemäß stören α -Substituenten die 1. und β -Substituenten die 2. CT-Ionisierung stärker; wiederum sind $\text{R}_3\text{Si} > \text{GeR}_3 > \text{SnR}_3$ relativ zu CR_3 -Akzeptoren.

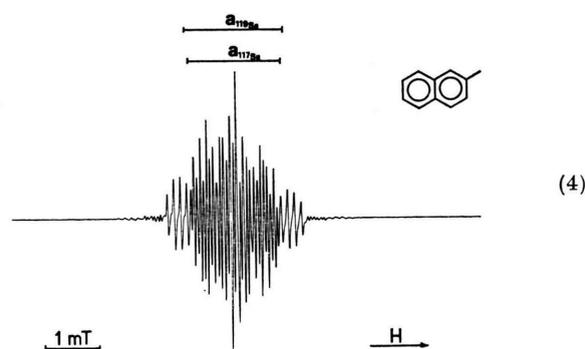
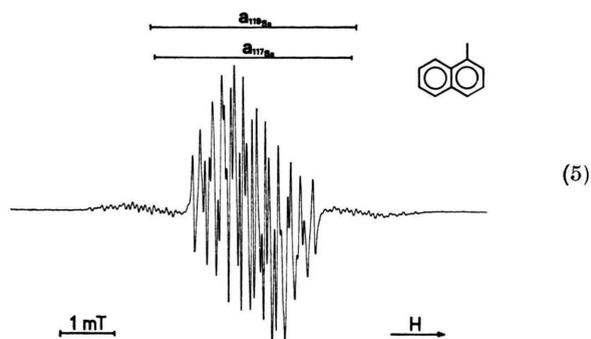
Aus (1) und (2) läßt sich für Radikalanionen-Zustände vermuten: R_3Sn -Gruppen sollten als Akzeptoren stabilisierende Wirkung ausüben; bei Naphthalinen in α - stärker als in β -Stellung. Reversible [2] Halbstufen-Reduktionspotentiale:

X	X--X		
H	<-2,5	-2,00	-2,00
CH_3	<-2,5	-2,04	-2,02
SiR_3	-2,36	-1,95	-1,92
GeR_3	<-2,5	-1,96	-1,94
SnR_3	<-2,5	-1,96	-1,93
PbR_3	(-2,34)	(-1,82)	(-1,81)

(): irreversibel.

zeigen, daß Naphthalin-Derivate wesentlich leichter zu reduzieren sind als selbst 1,4-disubstituierte Benzole. Gegenüber den zahlreichen bekannten, teils recht stabilen R_3Si - π -Radikalanionen [11, 12] ist für die homologen R_3Sn -Spezies leichte Spaltung der empfindlichen Bindung >C-Sn< zu erwarten: Größere π -Systeme mit ausgeweiteter Verteilung der negativen Ladung sind auch hierfür günstiger.

Die Erzeugung hinreichend beständiger Trimethylstannyl-naphthalin-Radikalanionen gelang durch Alkalimetall-Reduktion unter Zugabe von Dicyclohexyl-18-Krone-6 zur Komplexierung des Gegenkations (s. Exp. Teil). Sie sind unerwartet sogar bis 300 K in Lösung stabil, und zersetzen sich erst nach Tagen unter Abscheidung von elementarem Zinn. Ihre linienreichen ESR-Spektren (5) und (6) – allein die 7 verschiedenen Ringprotonen ergeben 27 Signale [13] – zeigen deutlich die Satelliten durch zusätzliche Kopplungen mit den Zinn-Isotopen ^{119}Sn (nat. Häufigkeit 8,58%, $I = 1/2$) und ^{117}Sn (nat. Häufigkeit 7,614, $I = 1/2$). Entsprechend dem gyromagnetischen Verhältnis $\mu_{^{119}\text{Sn}} : \mu_{^{117}\text{Sn}} = 1,046$ ist die Kopplungskonstante $a_{^{119}\text{Sn}}$ stets etwas größer als $a_{^{117}\text{Sn}}$. Ein Vergleich der ESR-Daten von Naphthalin-Radikalanionen mit IV b-Substituenten – es gelang erstmals, auch



das Dezett von ^{73}Ge (nat. Häufigkeit 7,76%, $I = 9/2$!) aufzulösen [14] – ergibt:

	X	^{13}C	^{29}Si	^{73}Ge	$^{119/117}\text{Sn}$ (mT)	
	a_X	(—)	0,396	0,198	3,710/3,545	(6)
	$\sum_{\text{H}} a_{\text{H}}$	(—)	2,125	2,150	2,150	
(—): Nicht untersucht.						
	X	^{13}C	^{29}Si	^{73}Ge	$^{119/117}\text{Sn}$ (mT)	
	a_X	(—)	0,20	0,099	1,770/1,695	(7)
	$\sum_{\text{H}} a_{\text{H}}$	2,502	2,385	2,410	2,405	
(—): Beobachtete ^{13}C -Kopplungen: 0,71 mT, 0,56 mT, 0,31 mT und 0,21 mT.						

Vom untersten unbesetzten Naphthalin-Orbital $\pi^*_{1(b_{3g})}$ ausgehend – leicht ableitbar aus (2): $\pi_1(a_u)$ mit Hilfe der Alternanz-Regeln [15], und bezüglich der Koeffizientenquadrate (Kreisflächen) identisch mit diesem – wird erwartet und gefunden: Die ^{119}Sn - und ^{117}Sn -Kopplungen sind bei α -Substitu-

tion aufgrund der dort größeren π -Spindichte größer als bei β -Substitution ((4), (6) und (7)); ihr Verhältnis $a_X^{\alpha} : a_X^{\beta}$ beträgt 2,1. Die Abweichung vom theoretischen Wert 2,57 kann u. a. auf das räumliche Gedränge in der peri-Stellung α und dadurch bedingte Strukturverzerrungen zurückgeführt werden. Interessant ist insbesondere die Summe aller H-Kopplungen $\sum_{\text{H}} a_{\text{H}}$, welche näherungsweise die π -Ringspinpopulation widerspiegelt, und für Naphthalin-Radikalanion 2,712 mT beträgt [16]: Für

die größere α -Störung ist sie kleiner und weist für die R_3Si -Naphthalin-Radikalanionen jeweils ein Minimum auf. Ferner zeigt sich, daß die Akzeptorwirkungen von R_3Ge - und R_3Sn -Gruppen vergleichbar groß sind.

Zusammenfassend ergeben die verschiedenartigen Meßdaten (1), (2), (3), (6) und (7): R_3Si -Gruppen sind in Radikalkation-Grundzuständen die relativ schwächsten Donatoren, in Radikalanion-Grundzuständen die relativ stärksten Akzeptoren. R_3Sn - und R_3Ge -Gruppen üben vergleichbare schwächere π -Störungen aus. Leider gelang es auch bei tiefen Temperaturen mit der empfindlichen ESR-Methode nicht, Radikalanionen der R_3Pb -Derivate (3) nachzuweisen: stets schied sich elementares Blei ab. Möglicherweise sind R_3Pb -substituierte größere π -Systeme wie Pyren oder Perylen nach Reduktion auch kinetisch stabil [3].

Experimenteller Teil

Photoelektronen-(PE)-Spektren: Perkin Elmer PS 16 mit heizbarem Einlaß, Eichung mit Xenon ($^2P_{3/2}$: 12,13 eV) und Argon ($^2P_{3/2}$: 15,76 eV).

CT-Spektren: in TCNE-gesättigter H_2CCl_2 -Lösung mit UV-Spektrometer CARY N 14.

Polarographische Reduktionspotentiale: Metrohm Polarecord E 261 R mit mechanischer Regulation der Hg-Tropffrequenz (3,57 Hz), Messungen bei 25 °C gegen Quecksilber in 0,1 M Lösung von *n*-Tetrabutylammoniumiodid in Dimethylformamid (Uvasol). Die Wechselstrom-(AC)-Polarogramme wurden bei einer Spannungsamplitude von 30 mV

mit der Frequenz 60 Hz aufgenommen, die Eichung erfolgte mittels Naphthalin ($E_{1/2}^{Red} = -2,00$ V) als Referenzsubstanz.

Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektren: Varian E 9 mit Tieftemperaturzubehör E 257, Meßfrequenz 9,5 GHz, 330 mT Magnetfeldstärke und 100 kHz Feldmodulation; Eichung mit Perylen-Radikalanion [17]. Die Erzeugung der Radikalanionen erfolgte durch Alkalimetallreduktion in Hochvakuum-Glasapparaturen. Zur Erhöhung der Stabilität insbesondere der Trimethylstannyl-Verbindungen wurde jeweils eine geringe Menge Dicyclohexyl-18-Krone-6 (Aldrich) hinzugefügt. Die metallorganischen Umsetzungen wurden unter N_2 -Schutzgasatmosphäre in Schlenk-Geräten durchgeführt. 2-tert-Butylnaphthalin konnte nach [18] gewonnen werden und wurde gaschromatographisch in einem Varian A 700 mit einer 6 m Siliconsäule SE 30 gereinigt.

1-Trimethylplumbyl-naphthalin: m8,3 g (0,04 mol) 1-Bromnaphthalin und 0,56 g (0,08 mol) feingeschnittenes Li werden in 150 ml abs. Ether 2 h gekocht; dabei färbt sich die Mischung dunkelrot. Dann tropft man 11,5 g (0,04 mol) Trimethylbleichlorid in 70 ml THF ein und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird weitgehend im Vakuum entfernt und der Rückstand mit abs. Petrolether aufgenommen. Nach dem Abritzen des Niederschlags und Einengen fraktioniert man über eine kurze Kolonne. Zweifache Destillation unter Stickstoff liefert 6,8 g (45%); farblose, allmählich gelb werdende Flüssigkeit mit Sdp. 72 °C/10⁻³ Torr.

2-Trimethylplumbyl-naphthalin: Eine analoge Reaktion mit 2-Bromnaphthalin ergibt in 40-proz. Ausbeute eine farblose Flüssigkeit, Sdp. 74% / 10⁻³ Torr, die allmählich erstarrt.

Verbindung	X	Lit zit.	Sdp. [°C/Torr]	Ausbeute [%]	Analysendaten			¹ H-NMR	
					Mol-Gew.	Ber. Gef.	C [%]	H [%]	δ_{CH_3}
	Si	[20]	105/ 2,5	85	200,36	77,95 78,13	8,05 7,82	0,46	7,25–8,15
	Ge	—	78/10 ⁻²	50	244,86	63,77 63,36	6,59 6,57	0,56	7,25–8,00
	Sn	[21]	60–61/10 ⁻³	54	290,96	53,66 53,96	5,54 5,58	0,40	7,30–7,90
	Pb	—	72/10 ⁻³	45	379,46	41,15 41,49	4,25 4,35	1,05	7,15–7,80
	C	[18]	135/16	80	184,28	91,24 91,23	8,75 8,89	1,41	7,20–7,80
	Si	[20]	97/0,6	35	200,36	77,97 77,73	8,05 8,07	0,33	7,20–8,00
	Ge	—	47–48/5 · 10 ⁻³	52	244,86	63,77 63,34	6,59 6,32	0,44	7,20–7,85
	Sn	[21]	60–61/10 ⁻³	48	290,96	53,66 53,85	5,54 5,54	0,33	7,25–7,90
	Pb	—	74/10 ⁻³	40	379,46	41,15 41,35	4,25 4,42	0,97	7,15–7,80

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Si-, Ge- und Sn-Verbindungen durch „*in situ*“-Grignard-Reaktion [19]: Zu einem 50-proz. Überschub von pulverisiertem Magnesium und der Trimethylchlor-Verbindung (H₃C)XCl in abs. Tetrahydrofuran wird die aromatische Halogen-Verbindung zugetropft. Nach Abklingen der Reaktion erhitzt man noch einige Tage zum Rückfluß, hydrolysiert dann vorsichtig mit verdünnter Salzsäure, ethert aus und isoliert nach Trocknen mit Na₂SO₄ und Abziehen der Lösungsmittel das Produkt durch

Umkristallisation in Methanol und/oder Sublimation im Vakuum. Die analytischen Daten der dargestellten 1- und 2-substituierten Naphthaline sind tabellarisch zusammengestellt.

¹H-NMR: Varian T 60, CCl₄-Lösungen mit Cyclohexan ($\delta = 1,43$ ppm) als internem Standard.

Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir dem Freistaat Bayern und dem Land Hessen; W. Kaim insbesondere dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.

-
- [1] 34. Mitt.: G. Tschmutowa und H. Bock, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1611 (1976); zugleich 25. Mitt. über Radikationen. – 24. Mitt.: R. Gleiter, R. Bawetzko, G. Brähler und H. Bock, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [2] Vgl. Dissertation H. Tesmann, Universität München 1971.
- [3] D. Griller und K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **9**, 13 (1976).
- [4] Vgl. z.B. J. D. Cotton, C. S. Sundy, D. H. Harris, A. Hudson, M. F. Lappert und P. W. Lednor, *Chem. Commun.* **1974**, 651.
- [5] M. D. Curtis und A. L. Allred, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2554 (1965).
- [6] R. E. Dessy und R. L. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1995 (1968).
- [7] H. Bock, J. Eisch und W. Kaim, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Vgl. H. Bock, *Jahrbuch Akademie der Wissenschaften Göttingen* 1969, S. 13f.
- [9] P. K. Bischof, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman und T. B. Jones, *J. Organomet. Chem.* **82**, 89 (1974).
- [10] Vgl. z.B. H. Bock und H. Alt, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1569 (1970) und zitierte Literatur.
- [11] Vgl. z.B. F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt und H. Seidl, *Helv. Chim. Acta* **51**, 707 (1968) oder *Angew. Chem.* **79**, 933 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 941 (1967) und zitierte Literatur.
- [12] H. Alt, E. R. Franke und H. Bock, *Angew. Chem.* **81**, 538 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 525 (1969).
- [13] F. Gerson und P. Fürderer, *Helv. Chim. Acta* **59**, 2492 (1976).
- [14] W. Kaim, H. Tesmann und H. Bock, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] Vgl. z.B. E. Heilbronner und H. Bock „Das HMO-Modell und seine Anwendung“, Bd. I, S. 120ff., Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [16] F. Gerson, B. Weidmann und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **47**, 1951 (1964).
- [17] J. R. Bolton, *J. Phys. Chem.* **71**, 3702 (1967).
- [18] N. G. Bromby, A. P. Peters und F. M. Rowe, *J. Chem. Soc.* **1943**, 144.
- [19] R. L. Merker und M. J. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2243 (1963).
- [20] C. Eaborn, Z. Lasocki und D. E. Webster, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3034.
- [21] R. West, R. H. Baney und D. L. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6269 (1960) und R. West und R. H. Baney, *J. Phys. Chem.* **64**, 822 (1966).