

SYNTHESEN MIT VERBINDUNGEN $R_3M-Hg-MR_3$

XIV*. MECHANISMUS DER PHOTOLYSE VON $R_3M-Hg-MR_3$ (M = Si, Ge)

M. LEHNIG, F. WERNER** und W.P. NEUMANN*

*Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund, D 46 Dortmund 50,
 Postfach 500500 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 25. April 1975)

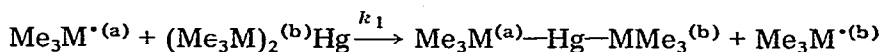
Summary

$(Me_3M)_2Hg$ (M = Si, Ge) forms free radicals $Me_3M^{\cdot}$ and Hg photochemically (daylight). With M = Si, an S_H2 reaction at the Si is found:



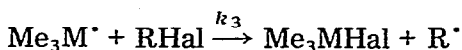
$$(k_{ind} = 4.4 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

A "cage" effect leads to the formation of disilane or digermane, respectively and shows a very short (if any) lifetime for radicals $Me_3MHg^{\cdot}$. An S_H2 reaction at the Hg is indicated by exchange broadening of the PMR signals of $(Me_3M)_2Hg$ during irradiation:



$$(k_1 = 2.5 \times 10^7 \text{ (M = Si)}, \text{ or respectively, } k_1 = 9.5 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (M = Ge)})$$

Hence it is understandable why radicals $Me_3M^{\cdot}$ are not detectable by ESR in this case. The chain reactions are inhibited by scavengers for the radicals $Me_3M^{\cdot}$, e.g. by s- and t-alkyl halides:



Free radicals $R^{\cdot}$ are demonstrated by ESR and CIDNP. With M = Ge and t-BuCl

* Für XIII. Mitteilung, siehe Ref. 1.

** Teil der Dissertation, siehe Ref. 2.

as the scavenger the occurrence of free radicals $\text{Me}_3\text{Ge}^\bullet$ has also been shown by CIDNP. With $[\text{t-BuCl}] < 0.1 \text{ M}$ the exchange broadening is still detectable. This leads to a value for $k_3 = 4 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (All k values are given at 25°C .)

Zusammenfassung

$(\text{Me}_3\text{M})_2\text{Hg}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) bildet photochemisch (Tageslicht) freie Radikale $\text{Me}_3\text{M}^\bullet$ und Hg . Mit $\text{M} = \text{Si}$ läuft dabei eine $\text{S}_{\text{H}}2$ -Reaktion am Si ab:



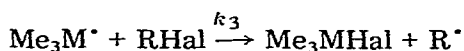
$$(k_{\text{ind}} = 4.4 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

Ein "Cage"-Effekt mit Bildung von Disilan bzw. Digerman zeigt, dass Radikale $\text{Me}_3\text{MHg}^\bullet$ nur sehr kurz leben, falls überhaupt. Austauschverbreiterung in den PMR-Signalen von $(\text{Me}_3\text{M})_2\text{Hg}$ während Bestrahlung zeigen eine $\text{S}_{\text{H}}2$ -Reaktion am Hg an:



$$(k_1 = 2.5 \times 10^7 \text{ (M = Si) bzw. } k_1 = 9.5 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (M = Ge)})$$

Damit wird verständlich, dass hier $\text{Me}_3\text{M}^\bullet$ -Radikale nicht mittels ESR zu erfassen sind. Die Kettenreaktionen werden durch Radikalfänger für $\text{Me}_3\text{M}^\bullet$ gehemmt, z.B. durch *s*- und *t*-Alkylhalogenide:

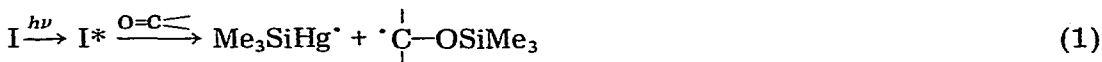


Freie Radikale $\text{R}^\bullet$ werden durch ESR und CIDNP nachgewiesen. Für $\text{M} = \text{Ge}$ und *t*-BuCl als Fänger werden auch freie Radikale $\text{Me}_3\text{Ge}^\bullet$ mittels CIDNP nachgewiesen. Bei $[\text{t-BuCl}] < 0.1 \text{ M}$ ist die Austauschverbreiterung noch beobachtbar, daraus wird $k_3 = 4 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. (Alle k -Werte gelten für 25°C .)

Einleitung

Die Verbindungen $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Hg}-\text{SiMe}_3$ (I) und $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{Hg}-\text{GeMe}_3$ (II) haben wegen ihrer Reaktivität gegenüber einer Vielzahl organischer Verbindungen in den letzten Jahren erhebliche Bedeutung für die Synthese silylierter bzw. germylierter Verbindungen gewonnen [3]. Das Hauptinteresse galt zunächst synthetischen Zielen. Bei der niedrigen Dissoziationsenergie der Metallbindungen in I und II sollten radikalische Reaktionen leicht möglich sein, bei der hohen Polarisierbarkeit der beiden Moleküle aber auch polare Reaktionen mit ionischen oder cyclischen Mechanismen. Wenn auch bei vielen der bisher ausgeführten Reaktionen der Beweis für den ablaufenden Reaktionsmechanismus noch aussteht, so wurden doch bei thermischen Umsetzungen verschiedene Mechanismen diskutiert (s. z.B. [4]), in anderen Fällen wurden radikalische Mechanismen bewiesen [1].

Bei Photolyseversuchen mit I [5,6] in Benzol vermutete man [5] einen induzierten Zerfall von I unter Auftreten von Silylradikalen $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ und Disilan. Jedoch konnten überraschenderweise bei der Photolyse von I [7] und II die zu postulierenden Radikale $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ bzw. $\text{Me}_3\text{Ge}^\cdot$, die sonst leicht im ESR-Spektrum zu erkennen sind [8], nicht beobachtet werden. Da zudem bei photolytischer und thermischer Umsetzung häufig identische Produkte zu beobachten sind, formulierte man die photolytische Reaktion über ein angeregtes Molekül [5], das mit dem Partner reagiert (Gl. 1).

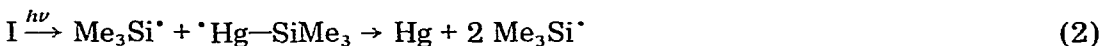


Auch wir konnten bei der Photolyse von I bzw. II bei -20°C keine Silyl- bzw. Germylradikale mittels ESR nachweisen. Da wir deren Auftreten trotzdem vermuteten, zogen wir zur Klärung die folgenden Methoden heran.

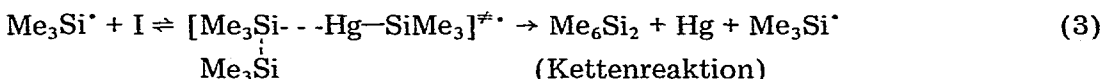
A. Bestimmung der Quantenausbeute und Einwirkung von Radikalfängern

(a) bei der Photolyse von I

Würde der Mechanismus gemäss Gl. 1 zutreffen, so wäre, auf I bezogen, eine gemessene Quantenausbeute $Q_g \leq 1$ zu erwarten. Mit der Aktinometer-substanz $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ als Standard und einer Tageslichtlampe erhielten wir in n-Hexan jedoch als Mittelwert aus mehreren Messreihen $Q_g = 10.3$ Moleküle I pro eingestrahlttem Lichtquant. Dies ist natürlich ein unterer Grenzwert, auch im Hinblick auf Käfigreaktionen (s. [2]). Da nur Me_6Si_2 (neben Hg) entsteht, muss auf eine Kettenreaktion mit Auftreten von Radikalen $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ und Substitution vom $\text{S}_\text{H}2$ -Typ am Si in I geschlossen werden (Gl. 2 und 3).



(Start)



Das Auftreten von freien Silylradikalen müsste auch durch spezifische Radikalfänger zu beweisen sein. Als solche sind Ketone und t-BuBr bekannt [9,10]. Wir fanden noch Azomethine, z.B. Benzalanilin, ferner t-BuCl und i-PrCl [2]. Mit Azomethinen entstehen im ESR-Spektrometer gut nachweisbare Addukte, mit t-BuCl das Radikal t-Bu $^\cdot$ (ESR) und seine Produkte, mit i-PrCl Propan und Propen. Alle diese Substanzen setzten die Photolysegeschwindigkeit von I unter Standardbedingungen stark herab, z.B. auf 15-20% der möglichen Hg-Auswaage nach 60 min Belichtung einer 0.5 M Lösung von I in n-Hexan, während ohne Fänger der Abbau bereits nach 20 min praktisch vollständig ist. Die Kettenreaktion 3 wird also unterbunden. Hier ist jetzt auch der Befund, dass die Photolyse von I in Benzol langsam ist [5], einzuordnen: die Kettenträger werden vom Benzol abgefangen.

(b) bei der Photolyse von II

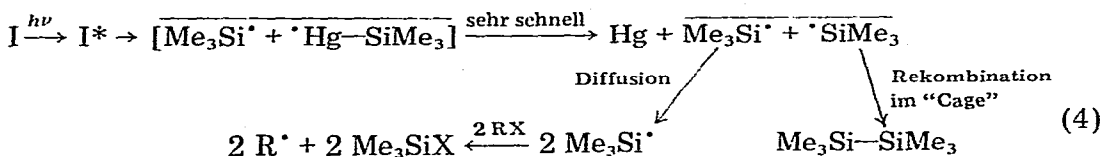
Ganz anders verhielt sich die Germylverbindung II unter gleichen Bedin-

gungen. Wir fanden Quantenausbeuten des photolytischen Zerfalls $Q_g \leq 0.3$, womit eine Kettenreaktion analog Gl. 2 ausgeschlossen ist. Zum selben Ergebnis führt der Einsatz der unter Abschnitt *a* genannten Radikalfänger. Obwohl R_3Ge -Radikale durch sie in getrennten Versuchen abgefangen werden, wird der photolytische Zerfall von II nicht verlangsamt. (s. C zum Mechanismus.)

B. "Cage"-Effekte

(a) bei der Photolyse von I

Offen blieb bisher, ob die Photolyse von I gemäss Gl. 2 zu Radikalen $\cdot Hg-SiMe_3$ von nennenswerter Lebensdauer führt. (Produkte eines solchen freien Radikals wurden bisher nicht bekannt.) Ist dies der Fall, sollte Diffusion von $Me_3Si\cdot$ und $\cdot Hg-SiMe_3$ eintreten mit unabhängigen Folgereaktionen. Liegt ein Überschuss eines starken Radikalfängers vor, dürfte kein Disilan $Me_3Si-SiMe_3$ durch Rekombination entstehen. Wir fanden aber stets Disilan, mengenmässig abhängig von Art und Konzentration des Fängers. Für sein Entstehen muss also eine "Cage"-Rekombination diskutiert werden, wobei das Radikal $\cdot Hg-SiMe_3$, falls es überhaupt existiert, sehr schnell zerfällt, so dass noch im Käfig Disilan entsteht (Gl. 4).



Ebenfalls sehen wir I^* als sehr kurzlebig an, so dass es ausser dem Zerfall keine weiteren Reaktionen eingeht. Die früher über I^* formulierte Umsetzung mit Brombenzol [5] liess sich als Radikalketten-Reaktion aufklären [11].

Hier ist die insbesondere von Noyes entwickelte Theorie von "Cage"-Reaktionen heranziehen [12]. Danach bindet ein Radikalfänger bei wachsender Konzentration in steigendem Umfange die aus dem Lösungsmittel—"Cage" diffundierenden Radikale, die Rekombinationsrate sinkt. Von einer bestimmten Konzentration ab führt deren weitere Erhöhung nicht zum weiteren Absinken der Rekombination, da bereits alle herausdiffundierenden Radikale abgefangen werden. Die im "Cage" verbleibenden Radikale rekombinieren. Bei sehr hohen Konzentrationen kann der Fänger schliesslich in den "Cage" eingreifen, das "Cage"-Produkt nimmt dann mit $\sqrt{c_{RX}}$ (c_{RX} = Konzentration des Fängers RX) ab.

Wir bestrahlten Lösungen von I, $c \leq 0.2 M$, in Gegenwart unterschiedlicher Konzentrationen an Radikalfängern bis zur quantitativen Hg-Abscheidung und fanden die in Fig. 1 dargestellten Mengen Disilan.

Sie bleiben im untersuchten Bereich mit dem starken Fänger *t*-BuBr sehr klein, mit dem relativ schwachen Fänger *i*-PrCl hoch, der mittlere, *t*-BuCl, zeigt die zu fordernde [12] Abhängigkeit entsprechend $\sqrt{c_{RX}}$. Somit fängt *i*-PrCl nur freidiffundierende Silylradikale ab, *t*-BuBr dagegen wirkt stark, *t*-BuCl schwächer direkt auf den Käfig ein, zumindest im untersuchten Bereich. Insgesamt erweist der Einsatz von Radikalfängern klar das Entstehen von Disilan durch

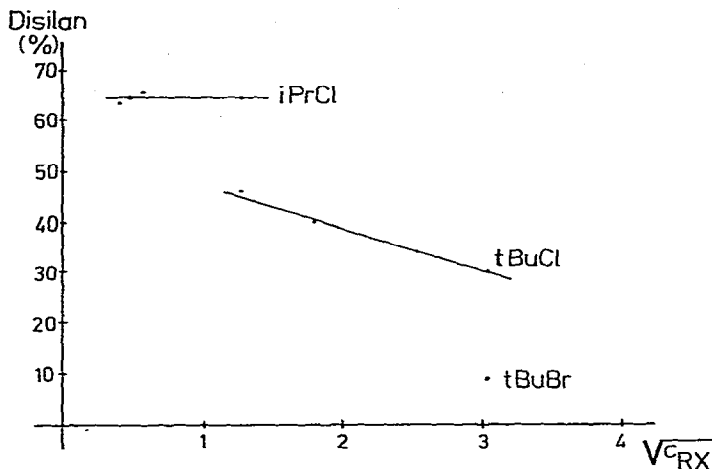


Fig. 1. Gefundene Mengen Disilan, in %, berechnet auf eingesetzte Menge I, in Abhängigkeit von Art und Konzentration des Radikalfängers RX.

“Cage”-Effekt gemäss Gl. 4 und ferner, dass das Radikal Hg-SiMe_3 keine oder höchstens extrem kleine Lebensdauer besitzt. $\text{t-Bu}^\bullet$ greift I unter diesen Bedingungen nicht an [11].

(b) bei der Photolyse von II

Selbst in Anwesenheit des Radikalfängers t-BuBr fanden wir bei Photolyse von II neben dem zu erwartenden Me_3GeBr immer noch beträchtliche Mengen an Digerman. Also ist auch hier, wie bei I, die Frage von “Cage”-Reaktionen zu erörtern. Wichtig ist dabei wieder, dem Modell von Noyes [12] entsprechend, die Abhängigkeit der Digerman-Menge von der Fängerkonzentration (s. Fig. 2).

Der schwächere Fänger t-BuCl fängt zwar alle freien Radikale ab (Erhöhung von c_{RX} hat also keinen weiteren Effekt), greift aber nicht in den “Cage” ein. Überschüssiges t-BuBr dagegen greift ein, die typische [12] Abhängigkeit der Digermanmenge (Käfig-Rekombinationsprodukt) von $\sqrt{c_{RX}}$ ist gegeben, s.

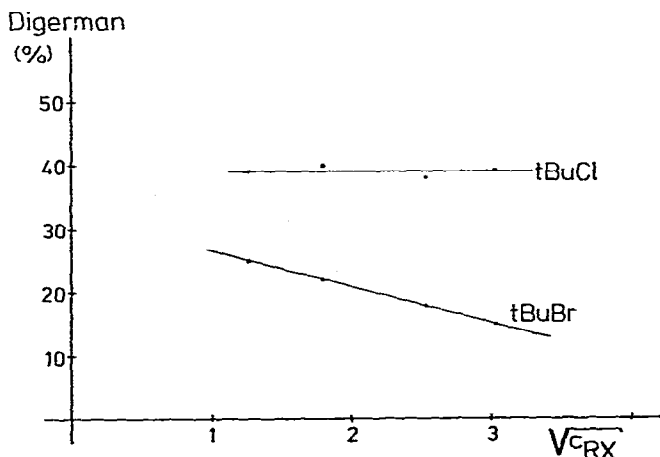


Fig. 2. Gefundene Mengen Digerman, in %, berechnet auf eingesetzte Menge II, in Abhängigkeit von Art und Konzentration des Radikalfängers RX.

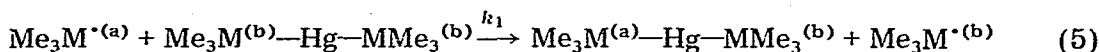
Fig. 2. Die Reaktion $R^\cdot + \cdot\text{GeMe}_3$ (s. Abschnitt C) tritt bei diesen hohen RX-Konzentrationen nicht mehr auf, der entsprechende CIDNP-Effekt fehlt. Also ist auch die Begegnung $\text{Me}_3\text{Ge}^\cdot + \cdot\text{GeMe}_3$ nicht mehr mit messbarer Wahrscheinlichkeit möglich. Auch hieraus folgt, dass das in Gegenwart von $t\text{-BuBr}$ gefundene Digerman nicht durch Rekombination freier Radikale, sondern durch "Cage"-Effekt bei der Photolyse von II entsteht. Daraus folgt ferner, dass das Radikal $\cdot\text{Hg}-\text{GeMe}_3$ keine oder höchstens äusserst geringe Lebensdauer besitzt. Insgesamt ist also der photolytische Zerfall von II ganz analog Gl. 4 zu beschreiben. Während jedoch die freien Radikale bei I zusätzlich den induzierten Zerfall nach Gl. 3 bewirken, ist dies bei II nicht der Fall.

C. Austauschverbreiterung und CIDNP

Werden Lösungen von I bzw. II in Cyclohexan- d_{12} im Messkopf eines PMR-Spektrometers bestrahlt, so sind die I bzw. II zugehörigen Signale verbreitert, während die PMR-Signale der Zerfallsprodukte Disilan bzw. Digerman normale Linienbreite zeigen. Fig. 3 zeigt typische Spektren von I: (a) nach längerer Bestrahlung, (b) während erneuter Bestrahlung. Das linke Signal ist jeweils den Methylprotonen von I, das rechte denen des bereits nach Gl. 3 und 4 gebildeten Disilans zuzuordnen.

In Tab. 1 sind einige Werte für die Linienverbreiterung wiedergegeben, die bei Konzentrationen an I und II, 0.02 M, erhalten wurden, ausserdem die Zerfallsraten I . Bei I sind jeweils zwei Werte angegeben, die mit und ohne Zusatz von $i\text{-PrCl}$ erhalten wurden (I_{mit} , I_{ohne}), die sich wegen der Kettenreaktion Gl. 3 unterscheiden.

Die Linienverbreiterung ist proportional zur Wurzel aus I_{mit} für I bzw. I für II und bei konstanter Zerfallsrate unabhängig von der Konzentration an I und II bei Konzentrationen 0.015–0.025 M. Diesen Effekt deuten wir als Folge der radikalischen Austauschreaktion (Gl. 5).



Für die Linienverbreiterung $\Delta H_{1/2}$ gilt [13] die Beziehung 6.

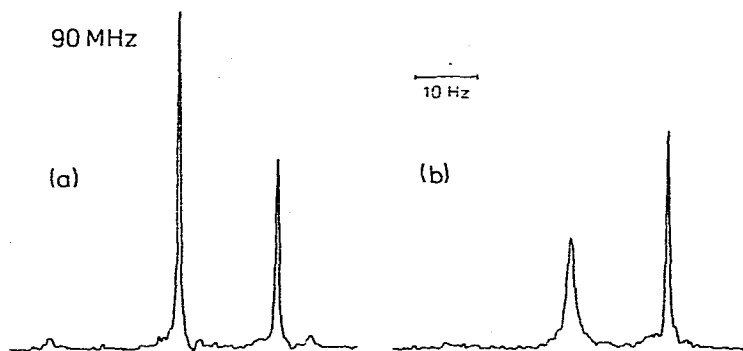


Fig. 3. PMR-Spektren von I (0.03 M in C_6D_{12}): (a) nach längerer Bestrahlung und (b) während erneuter Bestrahlung.

TABELLE 1

KINETISCHE DATEN ZUM ZERFALL VON I UND II (EINZELHEITEN S. IM TEXT)

M	I (mol l ⁻¹ s ⁻¹)	f	ΔH (Hz)	k_1 (l mol ⁻¹ s ⁻¹)	ν	k_{ind} (l mol ⁻¹ s ⁻¹)
Si	$6.5 \times 10^{-6}^a$ $2.8 \times 10^{-5}^b$	0.36	0.23	2.5×10^7	4.6	3.7×10^4
Si	$2.0 \times 10^{-5}^a$ $6.4 \times 10^{-5}^b$	0.36	0.40	2.5×10^7	3.1	4.3×10^4
Si	$6.0 \times 10^{-5}^a$ $1.5 \times 10^{-4}^b$	0.36	0.64	2.3×10^7	2.1	5.1×10^4
Ge	4.0×10^{-6} 1.5×10^{-5} 4.1×10^{-5}	0.61 0.61 0.61	1.0 2.5 3.4	8.5×10^7 11.0×10^7 9.1×10^7	0 0 0	
Ge	4.0×10^{-6}	0.61	0.63 ^c			

^a [i-PrCl] = 0.5 M. ^b ohne i-PrCl. ^c [t-BuCl] = 0.04 M.

$$\Delta H_{1/2} = \frac{1}{\pi \tau_D} \quad (6)$$

$\Delta H_{1/2}$ in Hertz; τ_D ist die Lebensdauer der (Me₃M)₂Hg-Moleküle zwischen einzelnen Reaktionsschritten. Aus Gl. 5 ergibt sich Gl. 7.

$$\tau_D = \frac{1}{k_1 [\text{Me}_3\text{M}^*]} \quad (7)$$

Die Radikalkonzentration [Me₃M*] folgt aus

$$0 = r - 2 k_2 [\text{Me}_3\text{M}^*]^2 \quad (8)$$

wobei r die Radikalbildungsrate und k_2 die Reaktionskonstante der Rekombination ist. r lässt sich aus I_{mit} bzw. I gemäss Gl. 9 erhalten, wobei f ein Factor ist,

$$r = 2 f I_{\text{mit}} \text{ bzw. } r = 2 f I \quad (9)$$

der berücksichtigt, dass wegen des "Cage"-Effektes nur ein Teil der primär gebildeten Radikale an Reaktion 5 teilnimmt. Die in Tab. 1 angegebenen Werte ergeben sich aus Fig. 1 und 2 für i-PrCl bzw. t-BuCl als Fänger. Aus Gl. 6-9 ergeben sich die in Tab. 1 angegebenen Werte für k_1 . Dabei wurden für $2k_2$ Werte von 5.5×10^9 l mol⁻¹ s⁻¹ bei M = Si und 3.6×10^9 l mol⁻¹ s⁻¹ bei M = Ge gewählt [14]. Die gute Übereinstimmung der bei verschiedenen Radikalbildungsraten erhaltenen Werte ist Beweis für die Richtigkeit der angegebenen Interpretation. Für die Reaktionsgeschwindigkeit des induzierten Zerfalls von I I_{ind} gilt Gl. 10.

$$I_{\text{ind}} = I_{\text{ohne}} - I_{\text{mit}} = k_{\text{ind}} [\text{Me}_3\text{Si}^*] [I] \quad (10)$$

wobei k_{ind} die Geschwindigkeitskonstante des induzierten Zerfalls ist. Für die

Kettenlänge gilt Gl. 11.

$$\nu = \frac{I_{\text{ind}}}{r} \quad (11)$$

Die Werte für k_{ind} und ν sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben. Die Übereinstimmung der so erhaltenen Werte für k_{ind} ist befriedigend. Auch die Abnahme der Kettenlänge mit zunehmender Zerfallsrate ist zu erwarten.

CIDNP-Effekte [15] wurden bei der Photolyse von I und II nicht beobachtet. Wegen der kurzen Lebensdauer der $\text{Me}_3\text{M}-\text{Hg}^{\cdot}$ Radikale ist dies verständlich. Bei der Bestrahlung von I und II in Gegenwart von *t*-BuBr und von I mit *t*-BuCl tritt die Linienverbreiterung der Methylresonanzen von I und II nicht auf. Die H-Resonanzen von entstehendem Isobutan und Isobuten zeigen CIDNP-Effekte. In Fig. 4 ist ein PMR-Spektrum während der Bestrahlung von II mit *t*-BuBr wiedergegeben. Das Septett bei δ 4.6 ppm und das Triplett bei δ 1.6 ppm sind den Methylen- bzw. den Methylprotonen des Isobutens, das Dublett bei δ 0.8 ppm und das Nonett bei δ 1.6 ppm den Methyl- bzw. den Methinprotonen des Isobutans zuzuordnen. Dabei zeigen die Tieffeldlinien der Multipletts jeweils überhöhte Absorption, die Hochfeldlinien Emission, der CIDNP-Effekt ist vom *A/E*-Typ. Die anderen Signale sind den Ausgangsstoffen, anderen Reaktionsprodukten und dem Lösungsmittel zugehörig. Sie zeigen keine CIDNP-Effekte.

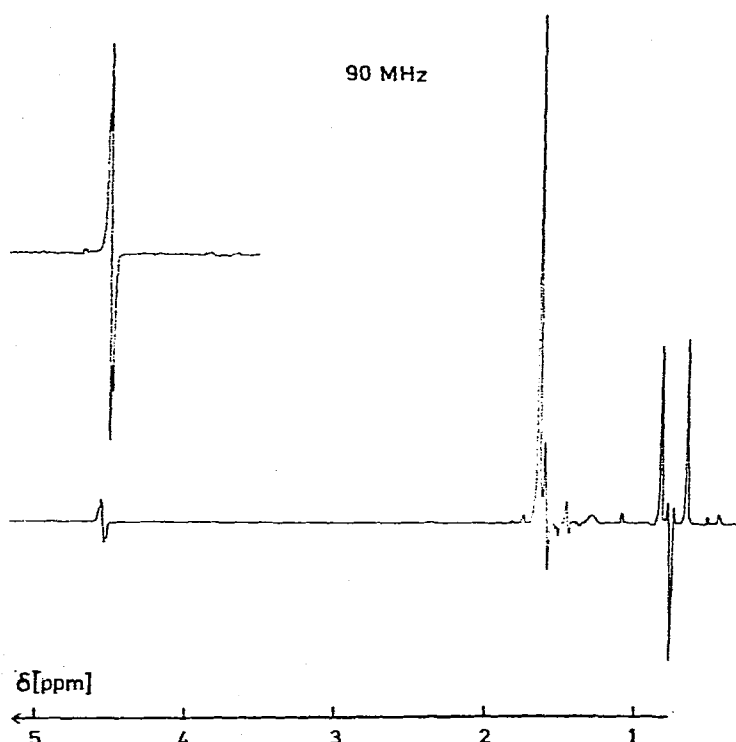


Fig. 4. ^1H -CIDNP bei der Bestrahlung von II (0.2 M in C_6D_{12}) mit *t*-BuBr (0.5 M).

Nach Gl. 6 und 7 ist die zu erwartende Linienverbreiterung proportional zu $[\text{Me}_3\text{M}^*]$. Wegen Reaktion 4 ist die stationäre Konzentration an Me_3M^* offenbar zu klein, um eine beobachtbare Linienverbreiterung bewirken zu können. Die CIDNP-Effekte sind [16] eine Folge der Reaktion 12.



Dagegen ist bei der Bestrahlung von II mit t-BuCl die Linienverbreiterung bei $[\text{t-BuCl}] < 0.1 \text{ M}$ beobachtbar. Auch das CIDNP-Spektrum (Fig. 5) zeigt charakteristische Unterschiede. Zusätzlich zu den beschriebenen Effekten vom A/E-Typ im Isobutan und im Isobuten zeigt Isobuten E, die CH_3 -Resonanz des Isobutans A. Weiterhin tritt das Dezett des Hydridprotons von Germaniumhydrid ($\delta 3.9 \text{ ppm}$) in Emission auf.

Dies alles lässt sich zwanglos interpretieren unter der Annahme, dass die Abstraktionskonstante der Reaktion 13 um Größenordnungen kleiner ist als



die Abstraktionskonstante der Reaktion von Me_3Ge^* mit t-Butylbromid. Dann wird die Stationärkonzentration von Me_3Ge^* durch Reaktion 13 nicht wesentlich verkleinert, wodurch die Linienverbreiterung noch beobachtbar ist und

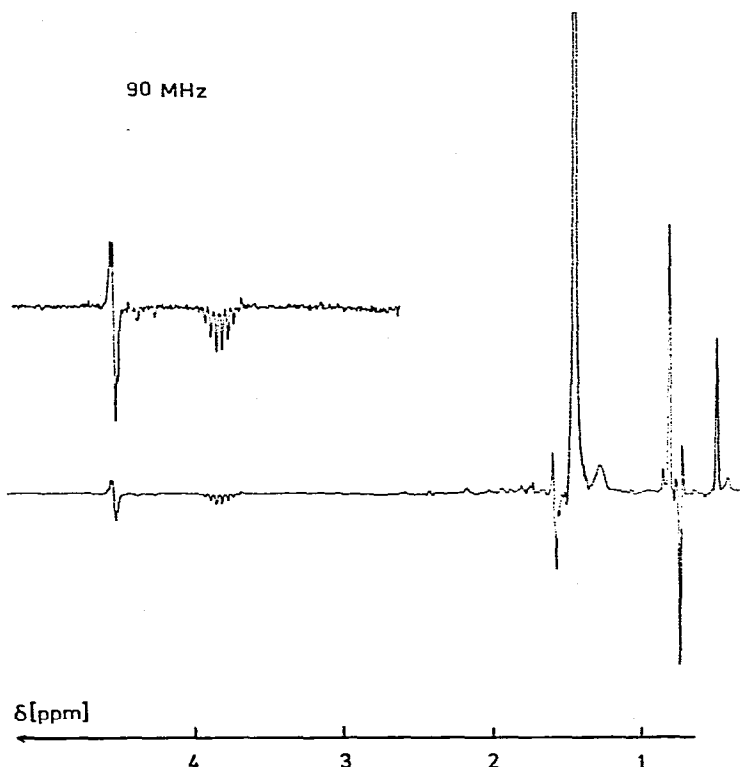


Fig. 5. ^1H -CIDNP bei der Bestrahlung von II (0.2 M) in C_6D_{12} mit t-BuCl (0.5 M).

weiterhin die Möglichkeit einer Reaktion $\text{Me}_3\text{Ge}^\cdot$ mit *t*-Butylradikalen besteht.



Aus der beobachteten Linienverbreiterung und der Zerfallsrate folgt aus Gl. 6-9 ein Wert für $[\text{Me}_3\text{M}^\cdot]$. k_3 ergibt sich damit aus Gl. 15.

$$0 = r - 2k_2[\text{Me}_3\text{Ge}^\cdot]^2 - k_3[\text{Me}_3\text{Ge}^\cdot][\text{t-BuCl}] \quad (15)$$

Mit den in der Tabelle angegebenen Zahlenwerten folgt $k_3 = 4 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ein Wert, der nahe beim Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Me_3Sn -Radikalen mit *t*-BuCl liegt [14] ($5.9 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

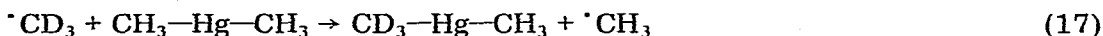
Reaktion 14 führt nach der 1. Kapteinschen Regel [17] zu CIDNP-Effekten vom *E*-Typ wegen $a_{\text{H}^{\text{CH}_3}}(\text{t-Bu}^\cdot) > 0$ und $g(\text{Me}_3\text{Ge}^\cdot) > g(\text{t-Bu}^\cdot)$ [18]. Das beobachtete CIDNP-Spektrum ist die Überlagerung der sich aus den Reaktionen 12 und 14 ergebenden CIDNP-Effekte. Das Hydrid ist nach der Reaktion weder NMR-spektroskopisch noch per GC nachweisbar. Es reagiert gemäss Gl. 16.



Diskussion

Unsere Resultate zeigen, dass bei der Photolyse von I und II freie Radikale $\text{Me}_3\text{M}^\cdot$ auftreten, die in der Lage sind, $\text{S}_{\text{H}2}$ -Reaktionen sowohl am Si wie am Hg einzugehen. Auch das Auftreten eines "Cage"-Effektes und die beobachteten CIDNP-Effekte sind typisch für Radikalreaktionen.

I verhält sich ähnlich wie Me_2Hg , bei dessen photochemischem Zerfall ebenfalls eine Quantenausbeute > 1 , nämlich 1-2 [19] und ein "Cage"-Effekt [20] gefunden wurden. Bei der Photolyse von Me_2Hg in Aceton- d_6 wurde ausserdem folgende $\text{S}_{\text{H}2}$ -Reaktion am Hg angenommen [20] (Gl. 17).



Da für Me_2Hg die Quantenausbeute kaum grösser als 1 war, liegt ein Beweis für eine $\text{S}_{\text{H}2}$ -Reaktion am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff nicht vor. Die hohe Quantenausbeute beim Zerfall von I zeigt eindeutig, dass eine $\text{S}_{\text{H}2}$ -Reaktion jedoch am Si abläuft. Dagegen konnten wir für II eine $\text{S}_{\text{H}2}$ -Reaktion am Ge überraschenderweise nicht finden, obwohl diese Reaktion eigentlich leichter ablaufen sollte als am Si. *t*-Butyl- und *i*-Propylradikale sind nicht in der Lage, $\text{S}_{\text{H}2}$ -Reaktionen am Hg oder am Si bzw. Ge einzuleiten. Wie in der folgenden Arbeit gezeigt wird [11], gilt dies auch für andere sekundäre und mesomeriestabilisierte Radikale, aber nicht für primäre und Phenylradikale. Diese Radikale gehen $\text{S}_{\text{H}2}$ -Reaktionen am Hg ein.

Der bei Me_2Hg gefundene "Cage"-Effekt ist in Einklang mit der niedrigen Aktivierungsenergie für den Zerfall von $\text{MeHg}^\cdot$ (6 kcal [21]), die eine sehr kurze Lebensdauer dieses Radikals zur Folge hat. Für $\text{Me}_3\text{MHg}^\cdot$ ist eine ähnlich niedrige Aktivierungsenergie des Zerfalls anzunehmen, da sonst ein "Cage"-Effekt und das Fehlen eines CIDNP-Effektes beim Zerfall von I und II nicht verständlich wären.

Für Gl. 17 wird eine Aktivierungsenergie von $12.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ angegeben [20]. Für Reaktion 5 sind dagegen bedeutend kleinere Werte anzunehmen: Mit 10^{10} als Frequenzfaktor und den angegebenen Werten für k_1 folgen Höchstwerte von 4 kcal für I und 3 kcal für II.

Die CIDNP-Untersuchungen ermöglichen weiterhin den Nachweis der Reaktion 14. Damit reagieren Germylradikale mit $t\text{-Bu}^\bullet$ unter Disproportionierung, wie es auch für Stannyllradikale mit $t\text{-Bu}^\bullet$ [22] und $\text{Et}_2\text{N}^\bullet$ gefunden wurde [23].

Die Austauschreaktion 5 liefert eine einfache Erklärung für den Befund, dass die Radikale $\text{Me}_3\text{M}^\bullet$ während der Photolyse von I und II ESR-spektroskopisch nicht nachweisbar sind. Dieser schnelle Austausch hat zur Folge, dass die an sich zu erwartenden ESR-Signale der Radikale so stark verbreitert sind, dass sie nicht mehr erkennbar werden.

Beschreibung der Versuche

Luft und Feuchtigkeit werden durch Argonatmosphäre sorgfältig ausgeschlossen. Bezüglich Einzelheiten und Analytik siehe frühere Mitteilung [1]. Für alle Bestrahlungen in Laborapparaturen diente die Philips-Tageslichtlampe HPL 125 N.

I wurde aus Na-Amalgam und Me_3SiCl [25] hergestellt, Hg wurde hierfür mittels HNO_3 gereinigt und destilliert. II wurde aus I mittels Me_3GeOMe gewonnen [25].

Bestimmung der Quantenausbeuten Q_g : Als Aktinometer wurde $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ gewählt, das über einen weiten Spektralbereich Konstanz von Q zeigt, nahezu unabhängig von Konzentration, Schichtdicke, Lichtintensität und im interessanten Bereich $22\text{--}30^\circ\text{C}$ auch von der Temperatur ist [26]. Die Proben wurden im Schlenkrohr, umgeben von 1.5 M NiCl_2 ($d = 1.5 \text{ cm}$) aus 15 cm Abstand unter Magnetührung bestrahlt. Folgende Lösungen wurden verwendet: (a) $73.68 \text{ g K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ in $800 \text{ ml H}_2\text{O} + 100 \text{ ml } 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, auf 1000 ml aufgefüllt, dunkel aufbewahrt; (b) $600 \text{ ml } 1 \text{ N Na-Acetat} + 360 \text{ ml } 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, auf 1000 ml aufgefüllt; (c) $0.1 \text{ N o-Phenanthrolin-monohydrat}$ in H_2O ; (d) $0.4 \times 10^{-3} \text{ M FeSO}_4$ in $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, zur Aufstellung der Eichkurve (Messung mit c) bei 510 nm , $d = 1 \text{ cm}$. Die Eichkurve ist mindestens bis $25 \text{ ml d pro } 100 \text{ ml}$ linear. 10 ml a wurden 30 min bestrahlt, sofort ins Dunkle gebracht (Umwickeln mit Metallfolie) und unter schwachem Rotlicht analysiert. Mittelwert aus 5 Messungen: $\epsilon = 0.456$ entsprechend $c = 0.396 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, d.h. einer umgesetzten Menge von $0.529 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Analog wird II ohne bzw. mit denselben Zusätzen bestrahlt. Sämtliche Proben liefern $34 \pm 2 \text{ mg Hg}$ (16–18%).

Zur Bestimmung des "Cage"-Effektes: 346 mg (1 mmol) I werden in 6.055 g (44.2 mmol) $t\text{-BuBr}$ gelöst und 6 h bestrahlt bis zur Farblosigkeit. Auswaage: 197 mg (98.5%) Hg. An Si-haltigen Produkten sind ausschliesslich Me_6Si_2 (9%, NMR) und Me_3SiBr vorhanden.

Je 346 mg (1 mmol) I werden mit $736, 1472, 2944, 4232 \text{ mg}$ (8, 16, 32, 46 mmol) $t\text{-BuCl}$ gemischt und, die ersten 3 Proben nach Auffüllen mit $n\text{-Hexan}$ auf 5 ml , bei 25°C bis zur Farblosigkeit bestrahlt (ca. 6 h). Auswaage: je 200 mg (100%) Hg. Si liegt nur als Me_6Si_2 (46, 40, 34, 30% (NMR)) und Me_3SiCl vor.

Proben aus je 346 mg (1 mmol) I und 628 mg (8 mmol) $i\text{-PrCl}$ werden mit

n-Hexan auf 5, 15, 35 und 50 ml aufgefüllt und bis zur Farblosigkeit bestrahlt. Auswaage: jeweils 200 mg (100%) Hg. Si liegt nur als Me_6Si_2 (64, 65, 64, 63%) und Me_3SiCl vor.

Je 346 mg (1 mmol) II werden mit 736, 1472, 2944, 4232 mg (8, 16, 32, 46 mmol) *t*-BuCl versetzt und, die ersten 3 Proben nach Auffüllen mit Benzol auf 5 ml, bis zur Entfärbung bestrahlt (ca. 6 h). Auswaage: jeweils 200 mg (100%) Hg. Me_6Ge_2 (NMR): 39, 40, 38, 39%.

Gleiche Versuche, jedoch mit 1096, 2192, 4384, 6550 mg (8, 16, 32, 44.2 mmol) *t*-BuBr ergeben nach ca. 7 h (Entfärbung) 200 mg (100%) Hg. Ge liegt nur als Me_3GeBr und Me_6Ge_2 (25, 22, 18, 15% (NMR)) vor.

Zur Aufnahme der PMR-Spektren diente ein Fourier-Spektrometer (Bruker HFX-90), dessen Messkopf aufgebohrt war. Das Licht einer Quecksilber—Xenon-Hochdrucklampe (Hanovia 977-B 1, 1000 W) wurde mittels einer Quarzoptik und eines Quarzstabes (Durchschnitt 5 mm) auf die Probe geleitet. Um eine zu starke Erwärmung der Lösungen zu vermeiden, wurde es durch eine Kupfersulfatlösung (100 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ pro l H_2O) gefiltert, die Wellenlängen 330–550 nm durchlässt. Bei den quantitativen Messungen wurde zusätzlich ein Kantenfilter (400 nm) der Firma Schott und Söhne verwendet. Damit war gewährleistet, dass lediglich die schwachen Absorptionsbanden von I und II bei $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ angeregt wurden. Bei Konzentrationen an I und II von 0.02 M waren die NMR-Röhrchen über den nachweisempfindlichen Bereich des Spektrometers hinweg annähernd homogen ausgeleuchtet.

Lösungsmittel wurden nach gängigen Laborvorschriften entwässert und entgast. Die NMR-Röhrchen (3 mm Innendurchmesser) wurden unter Argon abgefüllt (Füllhöhe 30 mm), mittels Gefrier—Tau-Zyklen entgast und verschlossen. Zu Beginn der Bestrahlung setzte sich fein verteiltes Hg an den Röhrchen ab, und zwar annähernd gleichmässig über einen Bereich von 8 mm Höhe. Nach längerer Zeit sammelte es sich als Kügelchen am Grund der NMR-Röhrchen. Bei längerer Bestrahlung trat der Hg-Spiegel an der Innenseite der Röhrchen nicht mehr auf, das Hg fiel sofort aus.

Es wurde eine Inkubationszeit beobachtet, wahrscheinlich wegen des Hg-Spiegels und eventuell noch vorhandener Spuren von Sauerstoff, während der sowohl die Linienverbreiterungen als auch die Bildungsrate der Produkte kleiner waren als nach längerer Bestrahlung. Deshalb wurden 0.03 M Lösungen von I und II solange belichtet, bis die Konzentration auf 0.025 M abgesunken war. Dann wurden die Röhrchen herausgenommen, kräftig durchgeschüttelt, und jeweils 2 min (32 Pulse) erneut bestrahlt. Schliesslich wurden PMR-Spektren bei abgedeckter Lichtquelle aufgenommen. Diese Prozedur wurde wiederholt, bis die Konzentration an I und II auf 0.015 M abgesunken war. Die Auswertung der Spektren ergab die Linienverbreiterungen $\Delta H_{1,2}$, die Zerfallsraten von I und II und die Produktbildungsrate, wobei die nicht vollständige Ausleuchtung der Röhrchen berücksichtigt wurde. Bei der Bestimmung von k_3 war die Anfangskonzentration von *t*-BuCl 0.05 M. Die Auswertung erfolgte bei $[\text{t-BuCl}] = 0.04 \text{ M}$. Die Bildungsrate $\text{Me}_6\text{Ge}_2/\text{Me}_3\text{GeCl}$ verhielten sich wie 0.53/0.47.

Für die ESR-Experimente diente ein Varian-Spektrometer E-6 mit variabler Temperatureinheit und Durchstrahlresonator. Lösungen von I und II in Hexan wurden in runde Quarzröhrchen abgefüllt und mit dem ungefilterten Licht der Hanovia-Lampe bei -20°C bestrahlt.

Versuch zu Gl. 16: Zu 118 mg Me_3GeH (1 mmol) und 658 mg $t\text{-BuBr}$ (5 mmol) in 3 ml Benzol gibt man 218 mg (0.5 mmol) II in 1 ml Benzol, lässt die 1 h im Dunkeln stehen (NMR-Spektrum unverändert) und bestrahlt dann 25 min. 75% des Me_3GeH sind nun verbraucht (NMR), es entstehen Isobutan und Me_3GeBr .

Dank

Dem Wissenschaftsminister des Landes Nordrhein–Westfalen (Landesamt für Forschung) danken wir für die Förderung der Arbeiten, dem Fonds der Chemischen Industrie für Chemikalien, verschiedenen Mitarbeitern des Instituts für Messungen.

Literatur

- 1 S.V. Ponomarev, H.-P. Becker und W.P. Neumann, Justus Liebigs Ann. Chem., im Druck. Dort weitere Lit.
- 2 F. Werner, Teil der Dissertation, Universität Dortmund, 1974.
- 3 E. Kühlein, Diplomarbeit Universität Giessen, 1963, zit. in nachfolg. Arbeit: N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev und E.N. Gladyshev, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 151 (1963) 1326; K. Kühlein, W.P. Neumann und H.P. Becker, Angew. Chem., 79 (1969) 870; A.G. Beaumont, R.W. Bott, C. Eaborn und R.A. Jackson, J. Organometal. Chem., 6 (1966) 671; C. Eaborn, W.A. Dutton, F. Glockling und K.A. Hooton, J. Organometal. Chem., 9 (1967) 175; N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev und O.A. Kruglaya, Organometal. Chem. Syn., 1 (1971) 205.
- 4 W.P. Neumann und G. Neumann, J. Organometal. Chem., 25 (1970) C59; H.P. Becker, Dissertation Universität Dortmund, 1971; A.G. Beaumont, C. Eaborn und R.A. Jackson, J. Chem. Soc. B, (1970) 1624.
- 5 S.W. Bennett, C. Eaborn, R.A. Jackson und R. Pearce, J. Organometal. Chem., 28 (1971) 59.
- 6 S.W. Bennett, C. Eaborn und R.A. Jackson, J. Organometal. Chem., 21 (1970) 79; S.W. Bennett, C. Eaborn, R.A. Jackson und R. Pearce, J. Organometal. Chem., 15 (1968) P17.
- 7 G. Watts und K.U. Ingold, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 491.
- 8 P.J. Krusic und J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 3938; S.W. Bennett, C. Eaborn, A. Hudson, H.A. Hussain und R.A. Jackson, J. Organometal. Chem., 16 (1969) P36.
- 9 B. Schroeder, Dissertation, Universität, Dortmund, 1971.
- 10 T.N. Mitchell, J. Organometal. Chem., 71 (1974) 39.
- 11 F. Werner, W.P. Neumann und H.P. Becker, J. Organometal. Chem., 97 (1975) 389.
- 12 R.M. Noyes, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 2042; J.K. Kochi, Free Radicals, Vol. 1, Wiley, London, 1972, S. 164.
- 13 C.S. Johnson, J. Chem. Phys., 39 (1963) 2111.
- 14 D.J. Carlsson und K.U. Ingold, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 7047.
- 15 A.R. Lepley und G.C. Closs (Eds.), Chemically Induced Magnetic Polarisation, Wiley, New York N.Y., 1973.
- 16 R. Kaptein, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 6251.
- 17 R. Kaptein, Chem. Comm., (1971) 732.
- 18 S.W. Bennett, C. Eaborn, A. Hudson, H.A. Hussain und R.A. Jackson, J. Organometal. Chem., 16 (1969) P36.
- 19 R.A. Holroyd und W.A. Noyes, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 1583.
- 20 R.E. Rebbert und P. Ausloos, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 3086; 86 (1964) 2068.
- 21 B.G. Gowenlock, J.C. Polanyi und E. Warhurst, Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 218 (1953) 269.
- 22 B. Blank, A. Henne und H. Fischer, Helv. Chim., 57 (1974) 920.
- 23 M. Lehnig, Tetrahedron Lett., 37 (1974) 3323.
- 24 E. Wiberg, O. Stecher, H.J. Andrascheck, J.L. Kreuzbichler und E. Stavade, Angew. Chem., 75 (1963) 516.
- 25 T.N. Mitchell, J. Organometal. Chem., 38 (1972) 17.
- 26 C.G. Hatchard und C.A. Parker, Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 235 (1956) 518.