

Über Zinn-haltige Heterocyclen, IV¹⁾

5,5-Diphenyl-1,4,6,5-oxadithiastannocan, Fixierung eines konformativen Übergangszustandes in der Kristallstruktur

Martin Dräger

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz,
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

Eingegangen am 22. Oktober 1980

Die Titelverbindung **1f** wurde durch Reaktion von Ph_2SnCl_2 mit dem Dinatriumsalz des Bis(2-mercaptoethyl)ethers gewonnen. Die Kristallstruktur wurde bestimmt und bis $R = 0.054$ verfeinert. Die Konformation des 8-gliedrigen Heterocyclen liegt im Bereich des Sattelpunktes für den Übergang Sessel-Sessel = Wanne-Sessel-Konformation. Die Konfiguration um das Sn-Atom liegt zwischen tetraedrischer 4- und trigonal-bipyramidaler 5-Koordination (transannularer $\text{Sn} \cdots \text{O}$ -Abstand 266.0 (7) pm).

On Heterocyclic Systems Containing Tin, IV¹⁾

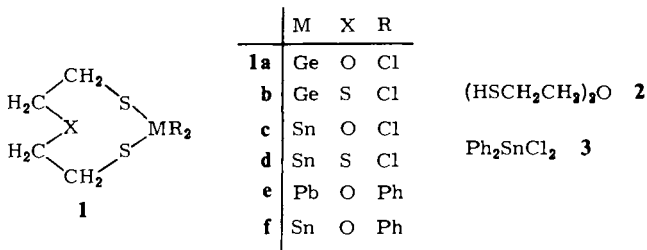
5,5-Diphenyl-1,4,6,5-oxadithiastannocane, a Conformational Transition State Stabilized in a Crystal Structure

The title compound **1f** has been synthesized from Ph_2SnCl_2 and the disodium salt of bis(2-mercaptoethyl) ether. The crystal structure has been determined and refined to a R of 0.054. The conformation found for the 8-membered heterocycle lies near the saddle point of the energy surface between chair-chair and boat-chair conformation. The configuration around tin marks a transition from tetrahedral four to trigonal bipyramidal five coordination (transannular distance $\text{Sn} \cdots \text{O}$ 266.0 (7) pm).

Seit einiger Zeit ist klar, daß die primär statischen Ergebnisse einer Kristallstruktur-analyse auch Ansätze zur Deutung dynamischer Vorgänge in Lösung enthalten. Initiator dieser Überlegungen und Promotor ihrer experimentellen Verifizierung war *Dunitz*²⁾. Einerseits konnte gezeigt werden, daß in einem konformativen Minimum befindliche Moleküle in ihrer Gestalt relativ wenig durch Kristallpackungseffekte beeinflusst werden, und im Feststoff erhaltene konformative Ergebnisse auch annähernd quantitativ zur Beschreibung des Verhaltens dieser Moleküle in Lösung herangezogen werden können. Andererseits sind in den Kristallstrukturen vieler reaktiver Moleküle die in der Anfangsphase einer chemischen Reaktion auftretenden Veränderungen der reaktiven Gruppen praktisch eingefroren. Diese Veränderungen können zur Bestimmung der Reaktionswege auf berechneten Reaktionshyperflächen herangezogen werden³⁾. Im allgemeinen sind so aber nur die Anfangsschritte eines Reaktionsweges experimentell erfaßbar, während der eigentliche Übergangszustand „im Nebel“ verborgen bleibt³⁾. Wir beschreiben im folgenden den in einer Kristallstruktur abgefangenen Übergangszustand eines konformativen Ringprozesses.

Chem. Ber. 114 (1981)

Wir beschäftigen uns seit einiger Zeit mit 8-gliedrigen Heterocyclen des Typs **1**. Hierbei ist M ein Elektronenakzeptor (Ge, Sn, Pb), X ein Elektronendonator (O, S), und es besteht eine transannulare Wechselwirkung zwischen M und X. Bei Chlor-Substitution fanden wir für den 8-Ring im Feststoff entweder Sessel-Sessel- (**1a**, **c**) oder Wanne-Sessel-Konformation (**1b**, **d**)⁴⁾, und in Lösung liegt nach NMR-Befunden ein Gleichgewicht zwischen beiden Konformationen vor⁵⁾. Im Falle von M = Pb und Phenyl-Substitution (**1e**) untersuchten wir zwei verschiedene kristalline Modifikationen; die eine Modifikation enthält den 8-Ring in der Sessel-Sessel-Konformation, während in der anderen Modifikation zwei unabhängige Moleküle mit unterschiedlicher Konformation (Sessel-Sessel und Wanne-Sessel) vorkommen⁶⁾. Dieses Ergebnis veranlaßte uns zur Synthese und Untersuchung der analogen Sn-Verbindung 5,5-Diphenyl-1,4,6,5-oxadiastannocan (**1f**).



Synthese und Kristallstruktur von **1f**

Die Darstellung von **1f** erfolgte durch Reaktion des Dinatriumsalzes von Bis(2-mercaptoethyl)ether (**2**) mit Diphenyldichlorstannan (**3**) in Ethanol/Benzol unter Bildung von 2 mol NaCl. Wie in Lit.⁵⁾ an einer analogen HCl-Abspaltung erläutert, verläuft die Bildung des 8-gliedrigen Heterocyclen wahrscheinlich in drei Stufen mit sterischer Fixierung der Atome X und M im zweiten Schritt. Ferner ist sicherlich ein „Verdünnungsprinzip“ wirksam, da bei Konzentrationserhöhungen gegenüber den Angaben im Experimentellen Teil die Ausbeute stark abnimmt.

1f kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit den Kristalldaten (Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung $\lambda = 70.926$ pm): $a = 897.6$ (1), $b = 1361.2$ (2), $c = 1405.8$ (2) pm, $V = 1718 \cdot 10^6$ pm³, Molmasse 409.1 (C₁₆H₁₈OS₂Sn), $Z = 4$, $d_{\text{rönt}}$ = 1.58 g/cm³, d_{exp} = 1.58 (2) g/cm³, $\mu = 17.2$ cm⁻¹.

Die Struktur wurde bis $R = 0.054$ verfeinert, Tab. 1 enthält die Lageparameter. Abb. 1 zeigt die ermittelte Molekülstruktur (Ph 1 C5 – C10, Ph 2 C11 – C16). Das kritische Atom C4 (vgl. unten) ist leicht fehlgeordnet. In der Verfeinerung wird diese Fehlordnung durch eine starke aniso-

Tab. 1. Lageparameter von **1f**

	X	Y	Z		X	Y	Z
SN	0.16585 (4)	0.04949 (3)	0.16122 (2)	C7	0.3095 (8)	0.4903 (13)	0.3920 (16)
S1	0.3223 (2)	0.1406 (1)	0.3547 (1)	C8	0.3175 (12)	0.4742 (8)	0.4865 (14)
S2	0.1414 (4)	0.0912 (2)	0.3268 (1)	C9	0.6911 (14)	0.0212 (9)	0.4590 (10)
O	0.0568 (8)	0.2312 (4)	0.1614 (8)	C10	0.4477 (10)	0.4979 (7)	-0.0000 (4)
C1	0.2044 (14)	0.2450 (8)	0.0248 (8)	C11	0.7090 (6)	0.4158 (5)	0.3260 (7)
C2	0.1477 (12)	0.2979 (6)	0.1105 (10)	C12	0.6463 (11)	0.3841 (9)	0.2408 (7)
C3	0.0274 (38)	0.2616 (13)	0.2584 (21)	C13	0.5656 (17)	0.2969 (13)	0.2363 (11)
C4	0.0652 (76)	0.2106 (30)	0.3245 (14)	C14	0.5452 (16)	0.2412 (9)	0.3128 (13)
C5	0.9566 (6)	0.0189 (5)	0.0966 (5)	C15	0.6021 (23)	0.2720 (8)	0.3988 (10)
C6	0.8286 (8)	0.0136 (8)	0.1511 (8)	C16	0.6833 (13)	0.3588 (6)	0.4048 (6)

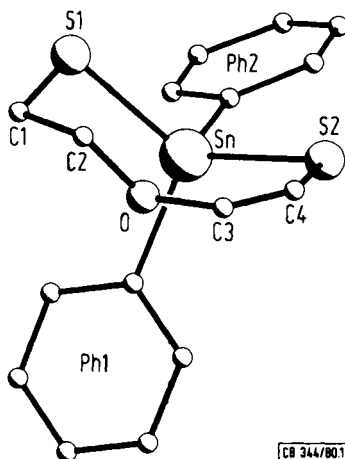
Tab. 2. Torsionswinkel [°] von **1f** (Standardabweichungen 1–2°) und von **1c**, **d** und **e** zum Vergleich (Atomfolge stets wie in **1f**)

Atome	1c ⁴⁾ Sessel- Sessel	1e ⁶⁾ Sessel- Sessel	1f Übergang	1e ⁶⁾ Wanne- Sessel	1d ⁴⁾ Wanne- Sessel	
S2Sn – S1C1	– 83	– 81	– 81	– 87	– 91	} Sessel
SnS1 – C1C2	+ 50	+ 67	+ 54	+ 69	+ 50	
S1C1 – C2O	– 60	– 65	– 63	– 69	– 70	
C1C2 – OC3	+ 169	+ 160	+ 164	+ 149	+ 145	
C2O – C3C4	– 169	– 168	– 120	– 88	– 75	} Sessel = Wanne
OC3 – C4S2	+ 60	+ 66	– 7	– 67	– 60	
C3C4 – S2Sn	– 50	– 60	+ 2	+ 69	+ 61	
C4S2 – SnS1	+ 83	+ 74	+ 62	+ 27	+ 47	

Tab. 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **1f**

Atome	Abstände	Atome	Winkel
Sn-S1	239.8 (2)	S1-Sn-S2	122.4 (1)
Sn-S2	240.6 (3)	S1-Sn-C5	110.6 (2)
		S1-Sn-C11	100.6 (2)
Sn-O	266.0 (7)	S2-Sn-C5	112.3 (3)
		S2-Sn-C11	99.6 (2)
Sn-C5	212.7 (7)	C5-Sn-C11	109.4 (3)
Sn-C11	214.7 (7)	S1-Sn-O	74.6 (2)
		S2-Sn-O	75.3 (3)
S1-C1	182 (2)	C5-Sn-O	81.8 (3)
S2-C4 ^{a)}	176 (5)	C11-Sn-O	168.8 (3)
C1-C2	149 (2)	Sn-S1-C1	102.4 (4)
C3-C4 ^{a)}	121 (8)	Sn-S2-C4 ^{a)}	103.6 (7)
C2-O	141 (2)	S1-C1-C2	113 (1)
C3-O	145 (3)	C1-C2-O	107 (1)
		C4-C3-O ^{a)}	121 (3)
$\overline{C=C}$	138 (2)	S2-C4-C3 ^{a)}	131 (3)
		C2-O-C3	113 (1)

^{a)} Atom C4 leicht fehlgeordnet (vgl. Text).

Abb. 1. **1f**-Molekül

trope Schwingung ($U_{11} = 0.49$) senkrecht zur Ringebene angezeigt; die übrigen anisotropen U -Werte von C4 und der anderen Atome sind normal zwischen 0.03 und 0.09.

Konformation des 8-Ringes

Die Normalkonformationen von 8-Ringen des Typs **1** sind Sessel-Sessel und Wanne-Sessel⁴⁾, der 8-Ring in **1f** zeigt einen Übergang zwischen beiden Konformationen. Im

linken Teil des 8-Ringes in Abb. 1 liegt C1 um 71 pm unter der least squares-Ebene durch Sn, S1, C2 und O (Sessel), während die rechten 5 Atome fast ideal in einer Ebene liegen: bei Sessel-Sessel-Konformation würde C4 unter dieser Ebene stehen, bei Wanne-Sessel-Konformation über dieser Ebene. Tatsächlich liegt C4 auch in der vorliegenden Struktur nur im Mittel in der aus Sn, S2, C3 und O gebildeten Ebene, quantitativ leicht fehlgeordnet etwas oberhalb oder unterhalb (vgl. oben). Die Alternative zur Fehlordnung – ein Durchschwingen durch die Ebene – ist unwahrscheinlich.

Tab. 2 enthält eine Torsionswinkel-Gegenüberstellung zwischen **1f** und den Grenzkonformationen in **1c**, **d** und **e**: die Torsionswinkel von **1f** markieren den Bereich eines Sattelpunktes auf der Torsionswinkel-Hyperfläche für den konformativen Übergang (vgl. Lit.⁷⁾). Überraschend ist, daß der linke Sesselteil in Abb. 1 relativ wenig gegenüber dem Grundzustand verzerrt ist. Das konformative „Umklappen“ erfolgt offensichtlich in beiden 8-Ring-Hälften weitgehend getrennt; frühere Untersuchungen nahmen einen konzertierten Prozeß an⁵⁾.

Bindungslängen und -winkel

Tab. 3 faßt die beobachteten Bindungslängen und -winkel zusammen. Die transannulare Wechselwirkung Sn...O ist mit 266 pm wesentlich gegenüber **1c** (236 pm⁴⁾) verringert, und dementsprechend ist der Übergang von tetraedrischer 4-Koordination zu trigonal-bipyramidaler 5-Koordination um das Sn-Atom weniger weit fortgeschritten als in **1c**. Der *trans* zur Sn...O-Koordination stehende Sn – C-Abstand ist deutlich aufgeweitet. Die übrigen Abstände und Winkel sind normal⁴⁾. Kurze intermolekulare Sn...Chalkogenabstände, wie sie beim Pb-Homologen **1e** auftreten⁶⁾, bestehen nicht.

Ich danke der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekt Dr 109/4) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Der *Firma Hoechst AG (Werk Gendorf)* gilt mein Dank für eine Spende SnPh₄.

Experimenteller Teil

Ausgangskemikalien: Bis(2-mercaptoethyl)ether (**2**) (EGA-Chemie, techn.) und Ph₂SnCl₂ (**3**) (gewonnen aus SnPh₄ und SnCl₄⁸⁾). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts für Organische Chemie der Univ. Mainz. – ¹³C-NMR: Spektrometer WH-90 der Fa. Bruker, Karlsruhe. – Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius, Delft/Holland.

Darstellung von 5,5-Diphenyl-1,4,6,5-oxadithiastannocan (1f): 2.01 g (14.5 mmol) **2** und 0.67 g (29 mmol) Na werden in 150 ml Ethanol 1 h unter Rückfluß gekocht und 5.0 g (14.5 mmol) in 100 ml Benzol gelöstes **3** langsam zugetropft. Es wird 4 h unter Rückfluß gekocht, noch heiß von ausgefallenem NaCl abfiltriert und bis zur beginnenden Kristallisation im Rotationsverdampfer eingengt. Nach Abkühlen wird filtriert und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 3.9 g (65%), farblose, dicke Nadeln, Schmp. 122 °C. – ¹³C-NMR (CDCl₃): Heteroring δ = 27.9 (C – S), 71.6 (C – O); Phenyl δ = 142.4 (C-1), 135.9 (C-2, 6), 129.1 (C-3, 5), 129.7 (C-4).

C₁₆H₁₈OS₂Sn (409.1) Ber. C 46.97 H 4.43 S 15.67 Gef. C 47.18 H 4.67 S 16.06

Kristallvermessung von 1f: Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diente eine rhombische Säule mit den Abmessungen 0.47 × 0.65 × 1.65 mm, die in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Gemessen wurde mit einem Vierkreisdiffraktometer im ω/2θ-scan mit monochromatisierter

Mo-Strahlung (Graphit-Monochromator $\lambda = 71.069$ pm). Der Reflexverlauf der Standardreflexe (Meßinstabilität des Diffraktometers 0.011) zeigte einen Intensitätsabfall um 2.8%, der linear korrigiert wurde. Nach den üblichen Korrekturen (Absorptionskorrektur mit $\mu = 17.2$ cm⁻¹) und Absolutierung durch Wilson-Statistik resultierten 3472 unabhängige $|F|^2$ -Werte (alle Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 0.76 \cdot 10^{-2}$ pm⁻¹); 402 davon hatten $I < 2\sigma(I)$ und wurden außer zu den statistischen Tests nicht weiter verwendet.

Kristallstrukturbestimmung von 1f: Die Lösung der Struktur erfolgte durch eine Patterson- und drei Fourier-Synthesen. Verfeinert (geblockte Vollmatrix) wurde in zwei Cyclen mit isotropen und acht Cyclen mit anisotropen Temperaturfaktoren (181 Parameter bei 3070 Observablen) bis zu einem R -Wert von 0.054 (gewichteter R -Wert 0.057). Im letzten Verfeinerungszyclus waren alle Parameteränderungen (mit Ausnahme von x und β_{11} für C4) kleiner als 0.1σ (Streufaktoren nach Lit.⁹), Dispersionsfaktoren nach Lit.¹⁰, Gewichtssetzung nach der Zählstatistik und einem zusätzlichen winkelabhängigen Term $A \cdot (\sin^2 \theta/\lambda^2)^B$. Versuche zur Verfeinerung des Atoms C4 auf zwei getrennten Lagen unterhalb und oberhalb der Ringebene mit einem statistischen Gewicht von je 0.5 führten zu einem „Zusammenlaufen“ der beiden Lagen. Ein Test mit Hilfe der anomalen Dispersion zeigte, daß das vorliegende Molekül tatsächlich die angenommene Chiralität besitzt. H-Atome konnten nur zum Teil in der Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden, auf ihre Einführung wurde deshalb völlig verzichtet. Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe eines von uns zusammengestellten FORTRAN-Programmsystems¹¹) (Zeichnung Programm PLUTO 78¹²) auf einer CDC-3300-Rechenanlage im Rechenzentrum der Universität Mainz. Tabellen der gemessenen und berechneten Strukturamplituden und der anisotropen β -Werte können angefordert werden.

¹) III. Mittel.: *M. Dräger*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

²) *J. D. Dunitz*, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell Univ. Press, Ithaca-London 1979; *H.-B. Bürgi*, *Angew. Chem.* **87**, 461 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 460 (1975).

³) *K. Müller*, *Angew. Chem.* **92**, 1 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 1 (1980).

⁴) Zusammenfassende Diskussion und Literaturüberblick: *M. Dräger*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 243 (1977).

⁵) *M. Dräger* und *L. Roß*, *Chem. Ber.* **108**, 1712 (1975).

⁶) *M. Dräger* und *N. Kleiner*, *Angew. Chem.* **92**, 950 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 923 (1980).

⁷) *M. Bucourt*, *Top. Stereochem.* **8**, 159 (1974).

⁸) *H. Zimmer* und *H.-W. Sparmann*, *Chem. Ber.* **87**, 645 (1954).

⁹) *D. T. Cromer* und *J. B. Mann*, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 321 (1968).

¹⁰) *D. T. Cromer* und *D. Liberman*, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).

¹¹) *M. Dräger* und *G. Gattow*, *Acta Chem. Scand.* **25**, 761 (1971).

¹²) *S. Motherwell*, *Plotting Program for Cambridge Crystallographic Data*, Cambridge 1978.