

Journal of Organometallic Chemistry, 112 (1976) 273–278
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ZUR INTRAMOLEKULAREN BEWEGLICHKEIT AN PENTAKOORDINIERTEN ZINNVERBINDUNGEN

A. ZSCHUNKE, A. TZSCHACH und K. JURKSCHAT

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (D.D.R.)

(Eingegangen den 29. Dezember 1975)

Summary

The ^1H -NMR-spectra of the *N*-alkyl-5,5-di-*t*-butyldiptychoxazstannolidines at various temperatures are reported. The parameters of activation are calculated by means of the coalescence of both *t*-butyl signals. A mechanism of dissociation–inversion is discussed. The dependence of the ^{119}Sn –C–CH coupling constants as well as the parameters of activation on the donor strength of the solvents indicates the presence of hexacoordinated species.

Zusammenfassung

Die ^1H -NMR-Spektren der *N*-Alkyl-5,5-di-*t*-butyldiptychoxazstannolidine bei verschiedenen Temperaturen werden mitgeteilt. Aus der Koaleszens der beiden *t*-Butylsignale werden die Aktivierungsparameter bestimmt. Es wird ein Dissoziations–Inversionsmechanismus diskutiert. Die Abhängigkeit der ^{119}Sn –C–CH-Kopplungskonstanten und der Aktivierungsparameter von Donorstärke der Lösungsmittel deutet auf das Auftreten hexakoordinierter Spezies hin.

Resultate und Diskussion

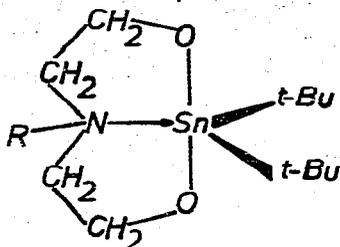
In fünffach koordinierten Zinnverbindungen wird neben der konformativen Beweglichkeit der Chelatringe auch eine Permutationsisomerisierung der Liganden am Zinn beobachtet [1–3].

Von Dräger und Ross wird das bei Raumtemperatur auftretende ^1H -NMR-Spektrum von 2,2-Dichlor-1,3,6,2-trithiastannocan und 5,5-Dichlor-1,4,6,5-oxadithiagermocan mit einem Konformationswechsel des achtgliedrigen Chelatringes erklärt [4].

Das wesentlich einfachere ^1H -NMR-Spektrum der *t*-Butylprotonen in den von uns untersuchten *N*-substituierten 5,5-Di-*t*-butyldiptychoxazstannolidinen *

* Zur Nomenklatur siehe [11].

(I–IV) erleichtert das Erkennen eines Ligandenwechsels am Zinn und vereinfacht die Bestimmung der Aktivierungsparameter.



(I, R = H; II, R = Me; III, R = Et; IV, R = n-Pr)

Die Protonen der beiden im Ring benachbarten CH_2 -Gruppen ergeben von allen Verbindungen bei 32°C ein $AA'BB'X$ -Spektrum. Dabei werden mit X die ^{14}N -Kerne bezeichnet. Ausserdem treten durch die Kopplung mit den ^{119}Sn -Kernen (8,68% natürliche Häufigkeit) und ^{117}Sn -Kernen (7,67%) zusätzlich Satelliten auf, die im Protonenspektrum der CH_2 -Gruppen schwer zu identifizieren sind. Bei tiefen Temperaturen gehen die $AA'BB'X$ -Spektren in $ABCDX$ -Spektren über.

Das ^1H -NMR-Signal der *t*-Butylprotonen, das man bei 32°C beobachtet, spaltet beim Abkühlen auf -40°C in den Verbindungen I–IV jeweils in zwei Signale auf.

Die beiden Signale haben gleiche Intensität, so dass eine Linienformanalyse mit Näherungsgleichungen gerechtfertigt ist [5,6].

Aus der graphischen Darstellung von $\log k$ bzw. $\log k/t$ gegen T^{-1} werden die Aktivierungsparameter für die Verbindung II bestimmt (Tabelle 4).

Im ^1H -NMR-Spektrum von II tritt im Temperaturbereich stets nur ein Signal der $\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppe auf, das bei -40°C ein Satellitenpaar mit 14 Hz Abstand aufweist. Wir ordnen diese Satelliten den nahezu gleichen Kopplungskonstanten $^3J(^{119}\text{Sn}-\text{N}-\text{CH}_3)$ und $^3J(^{117}\text{Sn}-\text{N}-\text{CH}_3)$ zu. Bei 32°C wird ein Satellitenpaar mit 13 Hz Abstand gefunden.

Die ^1H -NMR-Spektren lassen sich folgendermassen deuten: Die Moleküle haben eine trigonal-bipyramidale Struktur, die wahrscheinlich etwas verzerrt ist. Dabei ist der Stickstoff in äquatorialer Position koordinativ an das Zinn gebunden, die beiden Sauerstoffatome besetzen die apicalen Ligandenstellen und die beiden *t*-Butylgruppen sind äquatorial angeordnet. In dieser Form besetzen die

TABELLE 1

^1H -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (ppm)

Lösungsmittel: I, IV: CDCl_3 ; II, III: CH_2Cl_2 ; $t\text{-Bu}_a$ und $t\text{-Bu}_b$ bei -40°C ; $t\text{-Bu}_{ab}$ (verschmolzenes Signal) bei 32°C .

Verb.	$t\text{-Bu}_a$	$t\text{-Bu}_b$	$t\text{-Bu}_{ab}$	OCH_2	NCH_2	$\text{NH}, \text{NCH}_3, \text{NCH}_2$
-------	-----------------	-----------------	--------------------	----------------	----------------	---

TABELLE 2

KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(\text{Hz})$

Die grössere Kopplungskonstante wurde stets der Kopplung mit ^{119}Sn zugeschrieben, obwohl die Intensitätsunterschiede der beiden Satelliten nicht immer signifikant sind.

Verb.	$^3J(^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H})$			$^3J(^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H})$		
	t-Bu _a	t-Bu _b	t-Bu _{ab}	t-Bu _a	t-Bu _b	t-Bu _{ab}
I	93	95	95.5	90	93	91.5
II	96	95	95.5	92	91	90.5
III	95	94	94	91	90	90
IV			96			92

TABELLE 3

LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGKEIT DER KOPPLUNGSKONSTANTE IN II

Lösrm.	$^3J(^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H})$		$^3J(^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H})$	
	t-Bu _a	t-Bu _b	t-Bu _a	t-Bu _b
CHCl_3	97.5	97.5	93.0	92.5
CH_2Cl_2	96	95	92	91
Aceton	93.5	92.5	89.5	88.0

TABELLE 4

AKTIVIERUNGSPARAMETER FÜR DIE VERBINDUNG II

	Lösungsmittel	
	CDCl_3	Aceton
E_a	$15 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$	$9 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$
ΔH^*	$14 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$	$7 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$
ΔG^*_{koal}	$15 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$	$15 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$

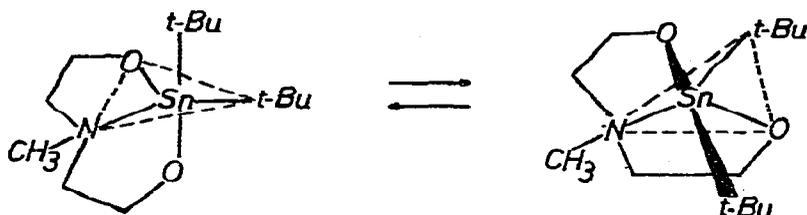


elektronegativsten Liganden die apicalen Positionen und die miteinander verknüpften fünfgliedrigen Ringe haben die geringste Ringspannung [7,8].

Der möglichen sterischen Wechselwirkung der *t*-Butylgruppen in äquatorialer Position kann durch eine C—Sn—C-Winkelaufweitung ausgewichen werden. Am Dichlordimethylzinn-Salizylaldehyd-Addukt wurde beispielsweise eine Winkelaufweitung zwischen beiden äquatorialen Methylgruppen auf 131° nachgewiesen [1]. Die fünfgliedrigen Ringe nehmen in der von uns vorgeschlagenen Struktur Twistkonformationen mit beschränkter Pseudorotationsmöglichkeit ein. Für die Signalverschmelzung der *t*-Butylprotonen ist ein kurzzeitiges Lösen der Sn—N-Bindung und Inversion am Stickstoff verantwortlich. Bei tiefer Temperatur ist der Prozess langsam und die beiden *t*-Butylgruppen sind infolge der unterschiedlichen Stellung zum Rest am Stickstoff nicht äquivalent.

Die Annahme eines solchen Prozesses (Fig. 1) wird durch folgende Tatsachen gestützt:

(1) Die beiden verschmelzenden Signale haben die gleiche Intensität, d.h. beide Bewegungsformen sind gleich wahrscheinlich. Diese Erscheinung würde sonst nur noch bei einer Berry-Pseudorotation [9] folgender Formen zu erwarten sein.



Beide Formen sind, genau wie in dem von uns angenommenen Prozess, Enantiomere und haben im achiralen Medium die gleiche Energie. Allerdings dürften diese Formen mit *t*-Butylgruppen in apicaler und äquatorialer Position durch die sterische Wechselwirkung wenig begünstigt sein. Hinzu kommt in diesen Formen die erhöhte Ringspannung eines der fünfgliedrigen Ringe (mit äquatorialem Sauerstoff und Stickstoff).

(2) Die Äquivalenz beider Bewegungszustände wird auch durch das Auftreten nur eines N—CH₃-Signals bei tiefer Temperatur bestätigt.

(3) Die Abnahme der Sn—N—CH₃-Kopplungskonstante bei erhöhter Temperatur kann gut mit dem vorgeschlagenen Prozess gedeutet werden.

Auch in den von Dräger und Ross [4] untersuchten 2,2-Dichlor-1,3,6,2-trithiastannocan kann man den Übergang des *ABCD*-Spektrums in ein *AA'BB'*-Spektrum am besten durch ein kurzzeitiges Lösen der fünften Koordinationsstelle (Sn—S-Bindung) in Verbindung mit einer Konformationsumwandlung erklären. Allerdings würde dort eine Berry-Pseudorotation am Sn dasselbe spektrale Verhalten bewirken.

Das Vorliegen einer nur vierfach koordinierten Zinnverbindung scheidet wegen der beobachteten Sn—N—CH₃-Kopplung aus. Ausserdem wird für den achtgliedrigen Stickstoff-Heterocyclus eine viel kleinere Inversionsbarriere ($E_a = 5-8$ kcal mol⁻¹) [10] erwartet. Die Lösungsmittelabhängigkeit (s. Tab. 3) der Kopplungskonstanten $^3J(^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{CH}_3)$ und $^3J(^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{CH}_3)$ ist für beide Signale der *t*-Butylprotonen gleich, d.h. ein zwischenmolekularer Prozess ist ebenfalls unwahrscheinlich.

Die Abnahme des Absolutwertes dieser Kopplungskonstante in Lösungsmitteln mit erhöhter Donorkraft spricht für eine Koordinationsänderung am Zinn. Von ähnlicher Grössenordnung ist die von Kawakami und Tanaka beobachtete Zunahme der Kopplungskonstanten ${}^2J({}^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ und ${}^3J(\text{Sn}-\text{N}=\text{CH})$ an Dimethylzinn-Komplexen von Schiffischen Basen aus *O*-Aminophenol und Salizylaldehyd [2]. Die Kopplungskonstanten ${}^3J({}^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{CH}_3)$ und ${}^3J({}^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{CH}_3)$ haben offenbar kleinere Absolutwerte bei steigender Koordinationszahl am Zinn. In Lösungsmitteln mit erhöhter Donorkraft dürfte demzufolge neben dem fünf-fach koordinierten Komplex im Gleichgewicht auch der hexakoordinierte Zinnkomplex von I–IV auftreten. Das Lösungsmittelmolekül dürfte darin die sechste Koordinationsstelle besetzen. Diesem auch bei -40°C schnellen Wechsel der Koordinationszahl ist die beschriebene Dissoziations–Inversion überlagert. Da sich die gemessene Aktivierungsenergie aus den Beiträgen zur Inversion und zur Bindungslösung zusammensetzt, die Energie für die Bindungslösung aber bei Koordinationswechsel geändert wird, sollten sich im Lösungsmittel mit veränderter Donorkraft andere Aktivierungsparameter ergeben.

Tatsächlich beobachtet man an II in CHCl_3 und Aceton die gleiche freie Aktivierungsenthalpie, aber unterschiedliche Aktivierungsenthalpien. Offenbar ist im hexakoordinierten Zinnkomplex die Bindungsöffnung erleichtert, jedoch nur bei bestimmter sterischer Stellung des dabei entstehenden achtgliedrigen Ringes möglich. Die Beweglichkeit des Achtringes ist nämlich durch die beiden sperrigen *t*-Butylgruppen stärker eingeschränkt, wenn zusätzlich ein Lösungsmittelmolekül koordiniert ist. Die Abnahme der Aktivierungsenthalpie beim Übergang zu einem Lösungsmittel mit stärkerer Donorkraft wird demzufolge in II durch die grössere Aktivierungsentropie kompensiert.

Experimentelles

Die ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Varian HA-100/D/15 bei 100 MHz in einem Temperaturbereich von -40°C bis $+32^\circ\text{C}$ aufgenommen. Als interner Standard diente CH_2Cl_2 (δ 5.33 ppm).

Alle Umsetzungen mit hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgten unter einer trockenen Argonatmosphäre. Die dargestellten Verbindungen lösen sich gut in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Die 5,5-Di-*t*-butyldiptychoxazstannolidine (I–IV) wurden nach den bekannten Methoden synthetisiert [11].

Methode A

In abs. Xylol werden äquimolare Mengen Di-*t*-butylzinnoxid und *N*-Alkyl-diäthanolamin in Gegenwart katalytischer Mengen KOH zum Sieden erhitzt. Das entstehende Wasser wird azeotrop abdestilliert. Nach Beendigung der Wasserabscheidung wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand i. Vak. fraktioniert.

Methode B

Äquimolare Mengen Di-*t*-butylzinndimethoxid und die entsprechenden Äthanolamine werden 20 min in abs. Xylol zum Sieden erhitzt. Anschliessend werden

das entstandene Methanol und das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand i. Vak. fraktioniert.

5,5-Di-t-butyl-diptychoxazstannolidin (I): Nach Methode B werden aus 13 g (0.044 mol) Di-t-butylzinndimethoxid und 4.65 g (0.044 mol) Diäthanolamin in 100 ml abs. Xylol 13.45 g (90% d. Th.) I vom Kp. 115°C/0.15 mmHg (Fp. 76–112°C) erhalten. Gef.: Sn, 35.21; N, 4.10. $C_{12}H_{27}NO_2Sn$ ber.: Sn, 35.32; N, 4.17%.

N-Methyl-5,5-di-t-butyl-diptychoxazstannolidin (II): Nach Methode B werden 18 g (0.061 mol) Di-t-butylzinndimethoxid mit 7.2 g (0.061 mol) N-Methyl-diäthanolamin in 120 ml abs. Xylol umgesetzt. Man erhält 19 g (90% d. Th.) II vom Kp. 130–131°C/0.15 mmHg (Fp. 68–70°C). Gef.: Sn, 33.74; N, 4.05. $C_{13}H_{29}NO_2Sn$ ber.: Sn, 33.90; N, 4.02%.

N-Äthyl-5,5-di-t-butyl-diptychoxazstannolidin (III): Nach Methode A erhält man aus 6.5 g (0.026 mol) Di-t-butylzinnoxid und 3.48 g (0.026 mol) N-Äthyl-diäthanolamin in 125 ml abs. Xylol 6.38 g (72.5% d. Th.) III vom Kp. 119–121°C/0.13 mmHg (Fp. 47–48°C). Gef.: Sn, 32.15; N, 3.83. $C_{14}H_{31}NO_2Sn$ ber.: Sn, 32.30; N, 3.85%.

N-Propyl-5,5-di-t-butyl-diptychoxazstannolidin (IV): Nach Methode A resultieren aus 6.5 g (0.026 mol) Di-t-butylzinnoxid und 3.84 g (0.026 mol) N-Propyl-diäthanolamin in 125 ml abs. Xylol 7.1 g (72% d. Th.) IV vom Kp. 110–112°C/0.03 mmHg (Fp. 49–51°C). Gef.: Sn, 31.30; N, 3.70. $C_{15}H_{33}NO_2Sn$ ber.: Sn, 31.39; N, 3.70%.

Literatur

- 1 D. Cunningham, I. Douek, M.G. Frazer, M. Mc Partlin und J.D. Matthews, *J. Organometal. Chem.*, 90 (1975) C 23.
- 2 K. Kawakami und T. Tanaka, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 409.
- 3 A. Zschunke, A. Tzschach und K. Pönicke, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 197.
- 4 M. Dräger und L. Ross, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1712.
- 5 D. Kost und A. Zeichner, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 4533.
- 6 H.S. Gutowsky und C.H. Holm, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 1228.
- 7 P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E.A. Tsolis und I. Ugi, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 691.
- 8 R. Schmutzler, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 530.
- 9 R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 933.
- 10 H. Kessler, *Naturwissenschaften*, 58 (1971) 46.
- 11 A. Tzschach und K. Pönicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 404 (1974) 121.