

STRUKTUR EINES SPIROCYCLISCHEN PHENYLSTIBONSÄUREESTERS

M. WIEBER*, N. BAUMANN, H. WUNDERLICH* und H. RIPPSTEIN

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 1. Dezember 1976)

Summary

The crystal structure of 2-phenyl-4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-spirobi-(1,3,2- λ^5 -dioxastibolan) has been determined by single crystal X-ray diffraction. The central antimony atom shows slightly distorted trigonal bipyramidal conformation. ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra are reported and from this point of view the structure of the compound in solution is discussed.

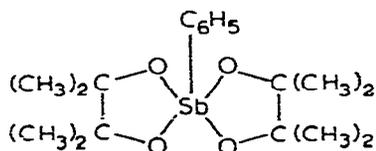
Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von 2-Phenyl-4,4,4',4',5,5,5',5'-oktamethyl-2,2'-spirobi-(1,3,2- λ^5 -dioxastibolan) wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Das zentrale Antimonatom zeigt dabei eine etwas gestörte trigonal bipyramidale Umgebung. ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Spektren werden mitgeteilt und daraus auf die Struktur der Verbindung in Lösung geschlossen.

Einleitung

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese cyclischer und spirocyclischer Organostibonsäureester [1]. Im Zusammenhang mit Strukturuntersuchungen an ähnlichen Phosphorverbindungen, bei denen wir erstmals eine quadratisch-pyramidale Koordination des fünfbindigen Phosphors feststellten [2], erschien es interessant die Kristallstruktur und das NMR-spektroskopische Verhalten von 2-Phenyl-4,4,4',4',5,5,5',5'-oktamethyl-2,2'-spirobi-(1,3,2- λ^5 -dioxastibolan) (I) zu untersuchen. Dies nicht zuletzt auch deshalb, weil vor kurzem die Kristallstruktur einer entsprechenden Arsenverbindung veröffentlicht wurde [3]. Dieser Verbindung wird eine gestörte quadratisch pyramidale Geometrie zugeschrieben. Strukturuntersuchungen an fünfbindigen Antimonverbindungen (Pentaphenylantimon = tetragonal pyramidal [4], Tetraphenylantimonhydroxid [5], Methoxi-

* Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf.



(I)

tetraphenylantimon und Dimethoxitriphenylantimon [6] = trigonal bipyramidal) lassen eine eindeutig bevorzugte Geometrie nicht erkennen.

Kristallstruktur von I

Farblose Kristalle der Verbindung wurden durch Umsetzen von Phenylstibonsäure mit Pinakol [1] und anschließendes Umkristallisieren aus n-Pentan erhalten. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten sowie der anschließenden Intensitätsdatensammlung wurde ein Kristall in einer Kapillare unter Stickstoff eingeschmolzen und mit monochromatischer Mo- K_{α} -Strahlung auf einem rechnergesteuerten automatischen Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2₁) vermessen.

Kristalldaten: $\text{SbC}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_4$ (Molmasse 431.2) kristallisiert monoklin mit den Gitterkonstanten $a = 11.111(4)$, $b = 14.445(12)$, $c = 24.421(17)$ Å, $\beta = 95.46(4)^{\circ}$. $V = 3901.6$ Å³, Raumgruppe $C2/c$ (C_{2h}^6), $Z = 8$, $D_{\text{ber}} = 1.47$ g cm⁻³.

Strukturbestimmung: Es wurden 1244 unabhängige Reflexe bis $2\theta = 35^{\circ}$ vermessen. Das Antimonatom wurde durch direkte Methoden (MULTAN) lokalisiert. Strukturfaktorberechnungen und Fourier-Synthesen ergaben die Struktur, wobei die zuletzt ausgeführte full-matrix least-squares Verfeinerung einen R -Faktor von 0.044 bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome ergab. Die Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert. Tabelle 1 zeigt die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel *. Nummerierung der Atome siehe Fig. 1.

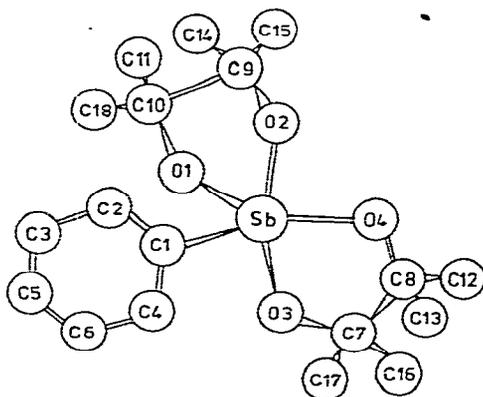


Fig. 1.

* Ausführliche Atomkoordinaten sind beim Autor erhältlich.

TABELLE 1

BINDUNGSLÄNGEN IN Å (Standardabweichung 0.01 Å) UND BINDUNGSWINKEL IN ° (Standardabweichung 0.5°)

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungswinkel
Sb—O(1)	1.95	O(2)—Sb—O(3)	167.4
Sb—O(2)	1.98	O(1)—Sb—C(4)	118.3
Sb—O(3)	1.98	O(1)—Sb—C(1)	120.7
Sb—O(4)	1.95	O(4)—Sb—C(1)	121.0
Sb—C(1)	2.11	O(2)—Sb—O(1)	83.1
O(1)—C(10)	1.46	O(2)—Sb—O(4)	91.8
O(2)—C(9)	1.46	O(2)—Sb—C(1)	94.4
O(3)—C(7)	1.45	O(3)—Sb—O(1)	89.6
O(4)—C(8)	1.45	O(3)—Sb—O(4)	82.6
C(7)—C(8)	1.57	O(3)—Sb—C(1)	98.2
C(9)—C(10)	1.62	C(10)—O(1)—Sb	114.9
C(7)—C(16)	1.48	C(9)—O(2)—Sb	114.0
C(7)—C(17)	1.55	C(7)—O(3)—Sb	113.7
C(8)—C(12)	1.48	C(8)—O(4)—Sb	115.4
C(8)—C(13)	1.60	O(3)—C(7)—C(8)	106.2
C(9)—C(14)	1.51	O(4)—C(8)—C(7)	107.9
C(9)—C(15)	1.53	O(2)—C(9)—C(10)	105.1
C(10)—C(11)	1.49	O(1)—C(10)—C(9)	105.1
C(10)—C(18)	1.53	C(16)—C(7)—C(17)	110.1
C(1)—C(2)	1.41	C(12)—C(8)—C(13)	110.9
C(2)—C(3)	1.41	C(14)—C(9)—C(19)	113.8
C(3)—C(5)	1.37	C(11)—C(10)—C(18)	112.4
C(5)—C(6)	1.38	C(2)—C(1)—C(4)	122.7
C(6)—C(4)	1.39	C(1)—C(2)—C(3)	116.8
C(4)—C(1)	1.39	C(2)—C(3)—C(5)	120.8
		C(3)—C(5)—C(6)	120.8
		C(4)—C(6)—C(5)	120.7
		C(1)—C(4)—C(6)	118.1

Diskussion. Bindungswinkel (3 mal ca. 120° und einmal 167.4°) und um ca. 0.03 Å verschiedene Sb—O-Bindungslängen zeigen eine leicht gestörte trigonal bipyramidale Umgebung des Antimon-Atoms. Nach dem Winkelkriterium von Holmes [7] beträgt die Störung 23% in Richtung tetragonale Pyramide. Ursächlich dafür könnte der den beiden axialen Sauerstoffatomen O(2) und O(3) gegenüberliegende Benzolkern sein, dessen Ringebene mit der Ebene O(3), O(2), C(1) einen Winkel von nur 2° bildet. Auf der Äquatorebene C(1), O(1), O(4) steht die Ringebene mit 87° fast senkrecht. Die beiden Fünfringe im Molekül sind stark gewellt und die Methylgruppen des Pinakolrestes stehen mit den Diederwinkeln C(11)—C(10)—C(9)—C(14) = -43° und C(17)—C(7)—C(8)—C(12) = -46° fast auf Lücke.

NMR-Spektren von I

¹H-NMR- (in CCl₄, δ gegen TMS int.) und ¹³C-NMR- (in CDCl₃, δ gegen TMS int.)-Spektren wurden bei Raumtemperatur und -50°C aufgenommen. Sie zeigen in diesem Bereich keine Temperaturabhängigkeit. Man findet im ¹H-NMR ein Multiplett für die fünf Ringprotonen bei δ 7.4–8.2 ppm und zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 1 : 1 bei 1.1 bzw. 1.3 ppm. Diese beiden Singulets zeigen bei 103°C (in Naphthalin) reversible Koaleszenz. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt

neben dem Phenylkohlenstoffmultipllett bei δ 129.588–135.955 ppm, ein Singulett für die an Sauerstoff gebundenen C-Atome bei δ 77.025 ppm und zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1 : 1 bei δ 25.11 und 25.566 für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen.

Diskussion: Auf Grund dieser Befunde kann I in Lösung keine eindeutige Geometrie zugeordnet werden. Solange es nicht gelingt durch weitere Temperaturniedrigung eine Aufspaltung der CH_3 - und $^{13}\text{C}-\text{O}$ -Signale zu erreichen, kann eine starre tetragonal-pyramidale Umgebung des Zentralatoms in Lösung nicht ausgeschlossen werden. Wir neigen aber im Gegensatz zu Goldwhite [3] zu der Ansicht, dass die Aufspaltung der CH_3 und $^{13}\text{CH}_3$ Signale in nur zwei Singuletts und das Vorliegen des $^{13}\text{C}-\text{O}$ als Singulett, innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs, durch eine "low temperature pseudorotation" [7] zustande kommt. Es kommt dabei in einem, verglichen mit der NMR-Zeitskala schnellen, dynamischen Prozess, zum Austausch der äquatorialen und axialen Sauerstoffatome und damit zur Ausmittelung der NMR-Signale der daran gebundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome. Erhalten bleibt bei diesem Prozess die *cis*- und *trans*-Stellung der Methylgruppen relativ zum Phenylring.

Die Koaleszenz bei 103°C wird auf das Vorliegen einer "high temperature pseudorotation" [7] zurückgeführt, an der auch die Phenylgruppe beteiligt ist. Damit wird die Unterschiedlichkeit der CH_3 -Gruppen aufgehoben. Eine freie Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger 19.1 kcal Mol⁻¹ wurde für den letztgenannten Prozess berechnet [1].

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 M. Wieber und N. Baumann, Z. Anorg. Allg. Chem., 418 (1975) 279.
- 2 H. Wunderlich, D. Mootz, R. Schmutzler und M. Wieber, Z. Naturforsch. B, 29 (1974) 32.
- 3 H. Goldwhite, J. Grey und R. Teller, J. Organometal. Chem., 113 (1976) C1.
- 4 A.L. Beauchamp, M.J. Bennett und F.A. Cotton, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 6675.
- 5 A.L. Beauchamp, M.J. Bennett und F.A. Cotton, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 297.
- 6 K.W. Shen, M.E. Mc Ewen, N.E. La Placa, S.J. Hamilton und A.P. Wolf, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 1718.
- 7 R.R. Holmes, J. Amer. Chem. Soc., (1974) 4143.