

KONFIGURATIONSUMKEHR AM TETRAKOORDINIERTEN PHOSPHOR IN 1,1-DIALKYL-3-PHENYL-3-THIO-1,2,3-STANNATHIAPHOSPHOLANEN

C. MÜGGE, H. WEICHMANN und A. ZSCHUNKE *

*Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16, 402-Halle
 (D.D.R.)*

(Eingegangen den 2. November 1979)

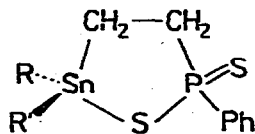
Summary

A configuration inversion at the phosphorus atom in 1,1-dialkyl-3-phenyl-3-thio-1,2,3-stannathiaphospholanes (I–III) is indicated by the temperature dependence of the ^1H NMR spectra. Solvent molecules, however, interact preferably with the tin atom. The activation parameters of this inversion process are consistent with a bicyclic transition state with pentacoordinated tin.

Zusammenfassung

Aus der Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren folgt eine Konfigurationsumkehr am Phosphoratom in den 1,1-Dialkyl-3-phenyl-3-thio-1,2,3-stannathiaphospholanen (I–III). Die Lösungsmittelmoleküle treten jedoch bevorzugt mit dem Zinnatom in Wechselwirkung. Die Aktivierungsparameter dieses Inversionsprozesses sind mit einem bicyclischen Übergangszustand mit pentakoordiniertem Zinn im Einklang.

In den Verbindungen I–III tritt ein Konfigurationswechsel am Phosphoratom auf, der sich mit Hilfe der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachweisen lässt.



- (I: R = R' = Me;
 II: R = Me, R' = t-Bu;
 III: R = R' = t-Bu)

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (ppm) DER VERBINDUNGEN I–III

Lösungsmittel: Mit Ausnahme von CS_2 und ODCB (*o*-Dichlorbenzol) deuteriert. Temperatur: 305 K. ^{31}P -Verschiebung tieffeld von 85%-iger H_3PO_4 . ^{119}Sn -Verschiebung tieffeld von SnMe_4 .

Verbindung	^1H				^{119}Sn	^{31}P	Lösungsmittel
	Sn-CH ₃	Sn-C-CH ₃	Sn-CH ₂	P-CH ₂			
I	0.86		1.72	2.65			CS_2
	0.81		1.65	2.74	191.9	82.9	CDCl_3
	0.70		1.63	2.61		79.3	Me_2CO
				59.4	77.3		DMF
					81.1		DMSO
	0.95		1.75	2.78		76.6	Pyridin
Ia ^a	0.71		1.50	^b			CH_2Cl_2
	0.74		1.53	^b		76.0	Me_2CO
						76.4	Pyridin
II	0.69	1.34	<u>1.6</u>	<u>2.5</u>			CH_2Cl_2
	0.52	1.20	<u>1.4</u>	<u>2.48</u>		78.7	Me_2CO
	0.75	1.25	<u>1.6</u>	<u>2.5</u>		74.9	Pyridin
III		1.48/1.36			179.6	84.2	CDCl_3
						79.0	Me_2CO
					96.1	76.4	DMF
		1.01					DMSO
	1.10				81.7	Pyridin	
	1.36/1.21					ODCB	

^a Ia = HMPT-Addukt von I. ^b PCH₂-Signal vom HMPT-Signal überdeckt.

Verbindungen mit tetrakoordiniertem Phosphor sind relativ konfigurationsstabil. So zeigen die sauerstoffanaloge Alkyl-phenylphosphinate auch bei Temperatur- und Lösungsmittelvariation keine Änderung der Konfiguration [1]. Unter Bedingungen, die zur Hydrolyse führen, kann allerdings auch in diesen Verbindungen eine Konfigurationsumkehr am Phosphor erreicht werden, wobei ein pentakoordinierter Übergangszustand angenommen wird [2].

Die Protonen der Methylengruppen von I–III liefern bei tiefer Temperatur ein ABLMX-Spektrum ($X = ^{31}\text{P}$; $^{119}/^{117}\text{Sn}$ -Satelliten ausser Betracht gelassen), das bei Temperaturerhöhung in den Verbindungen I und III in ein AA'MM'X-Spektrum übergeht. Zum Studium der Molekülbeweglichkeit sind jedoch die Signale der Methylprotonen in I bzw. der *t*-Butylprotonen in III, die ebenfalls bei Temperaturerhöhung verschmelzen, besser geeignet (siehe Tabelle 4).

Während sich die ^{31}P -chemischen Verschiebungen beim Lösungsmittelwechsel von CDCl_3 zu verschiedenen Donorlösungsmitteln (Aceton, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Pyridin) nur geringfügig ändern, tritt eine starke Änderung der ^{119}Sn -chemischen Verschiebungen auf. Das deutet auf eine Wechselwirkung der Donormoleküle des Lösungsmittels mit dem Zinn und nicht mit dem Phosphor hin.

Eine analoge Aussage liefern die Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{C}^1\text{H}_3)$ und $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{CH}_3)$, deren Werte sich z.B. für I von 59 Hz (CS_2) auf 67 Hz (DMSO) [3,4] bzw. von 376.7 Hz (CDCl_3) auf 470.1 Hz (Pyridin) [5] vergrössern.

TABELLE 2

 ^{119}Sn -KOPPLUNGSKONSTANTEN J (Hz) DER VERBINDUNGEN I—IIILösungsmittel: Mit Ausnahme von CS_2 , CH_2Cl_2 und ODCB (*o*-Dichlorbenzol) deuteriert.

Verbindung	$^2J(\text{Sn}-\text{CH}_3)$	$^1J(\text{Sn}-^{13}\text{CH}_3)$	$^3J(\text{Sn}-\text{C}-\text{CH}_3)$	$J(\text{Sn}\sim^{31}\text{P})$	Lösungsmittel	Temperatur (K)	
I	59				CS_2	305	
	59.8	376.7		65.4	CDCl_3	303	
	68.1/65.4			91.1	Me_2CO	233	
	65			84.5	Me_2CO	303	
				95.2	DMF	303	
	67			95.7	DMSO	303	
				104.8	HMPT	303	
	65.2	470.1		97.1	Pyridin	303	
	Ia ^a	67				CH_2Cl_2	303
		69.8/62.2				Me_2CO	193
66.5				97.2	Me_2CO	303	
				99.1	Pyridin	303	
II				40.1/44.4	CDCl_3	233	
	56/68			72.5/80.8	Me_2CO	233	
				79/95	Pyridin	233	
III			84/78.5	19.3	CDCl_3	303	
			83	34.7	Me_2CO	300	
				68.1	DMF	300	
			82.5		DMSO	300	
				51.0	Pyridin	233	
			82	32.4	Pyridin	303	
		84/78		ODCB	303		

^a Ia = HMPT-Addukt von I.

Eine starke Lösungsmittelabhängigkeit besitzt auch die $^{119}\text{Sn} \sim ^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante, die sich aus zwei Beiträgen, $^3J(^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-^{31}\text{P})$ und $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{S}-^{31}\text{P})$, zusammensetzt. Ein Vergleich mit der extrem starken Lösungsmittelabhängigkeit der $^{119}\text{Sn} \sim ^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante in V (Tabelle 3) zeigt, dass diese Beiträge entgegengesetzte Vorzeichen haben müssen.

TABELLE 3

 ^{31}P -NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN IV—VI (^{31}P -Verschiebung tieffeld von 85%-iger H_3PO_4)

Verbindung	δ (^{31}P) (ppm)	$J(^{119}\text{Sn}\sim^{31}\text{P})$ (Hz)	Lösungsmittel
$\text{Et}_2\text{Sn}(\text{Br})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})\text{Ph}$ (IV)	47.9	72.1	C_6D_6
	47.4	74.0	Pyridin/ C_6D_6
	43.4	93.0	HMPT/ C_6D_6 (1/1)
$\text{Et}_2\text{Sn}(\text{Br})(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})\text{Ph}$ (V)	54.1	44.9	C_6D_6
	54.8	50.1	Pyridin/ C_6D_6
	48.9	211.4	HMPT/ C_6D_6
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Br})(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})(\text{OEt})\text{Ph}$ (VI)	49.3	22.9	C_6D_6
	47.6	11.8	HMPT/ C_6D_6 (1/4.2)
	46.4	—	HMPT/ C_6D_6 (1/2)

Mit Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) als Lösungsmittel wird die intramolekulare Wechselwirkung des Zinnatoms mit der P(O)(OEt)Ph-Gruppe aufgehoben und damit steht für die $^{119}\text{Sn} \sim ^{31}\text{P}$ -Kopplung nur noch der Kopplungsweg über die CH_2 -Gruppen zur Verfügung. Das Verhalten der $^{119}\text{Sn} \sim ^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten in IV und VI bestätigt die obige Schlussfolgerung.

Die Vergrößerung des Absolutwertes der $^{119}\text{Sn} \sim ^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante in I–III beim Übergang zu Lösungsmitteln grösserer Donorfähigkeit kann mit einer Erhöhung der Koordinationszahl am Zinn erklärt werden. Am pentakoordinierten Zinn mit angenähert trigonal-bipyramidaler Ligandenanordnung bevorzugt der Schwefel-Ligand die apikale, der CH_2 -Ligand die äquatoriale Position. Der s-Anteil in den Zinn-Orbitalen für die Sn–S-Bindung wird folglich erniedrigt, der für die Sn– CH_2 -Bindung erhöht. Damit vergrößert sich der Beitrag $^3J(^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-^{31}\text{P})$ und erniedrigt sich gleichzeitig der Beitrag $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{S}-^{31}\text{P})$. Eine verstärkte Wechselwirkung der Donor-Moleküle des Lösungsmittels mit dem Zinnatom führt somit in I–III zu einem Anstieg des Betrages der resultierenden Kopplungskonstante.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zeigt somit, dass das Zinnatom in I–III befähigt ist, seine Koordinationszahl zu erhöhen. Im Falle von I ist bei der Wechselwirkung mit HMPT sogar ein kristallines Addukt (Ia) isolierbar.

Von II können bei tiefer Temperatur (233 K) zwei Diastereomere in den NMR-Spektren nachgewiesen werden, deren ^{31}P -Verschiebungen sich jedoch nur wenig unterscheiden (in Aceton: δ 78.1 und 80.2 ppm; in Pyridin: δ 74.4 und 76.3 ppm). Dagegen differieren die Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{C}^1\text{H}_3)$ und die Lösungsmittelabhängigkeit von $J(^{119}\text{Sn} \sim ^{31}\text{P})$ beträchtlich. Offenbar ist das Akzeptorvermögen des Zinnatoms in beiden Diastereomeren unterschiedlich. Eine Zuordnung zu einer bestimmten relativen Konfiguration

TABELLE 4

AKTIVIERUNGSPARAMETER DER VERBINDUNGEN I–III

Verbindung	$\Delta\nu$ (Hz)	T_c (K)	$\Delta G_{T_c}^\ddagger$ (kJ/mol)	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/mol K)	Lösungsmittel	Bemerkung ^a
I	45	243	50			CS_2	
	7.85	227.6	49.8	41.0	-41	Me_2CO	$ r $ 0.999
	8.2	241.4	52.7	45.2	-34	$\text{Me}_2\text{CO}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$ r $ 0.988
	13.1	252	54.8	41.0	-53	$\text{Py}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3/1)	$ r $ 0.970
Ia ^b	8.3	231.2	50.6	39.7	-48	Me_2CO	$ r $ 0.988
II	44.4	280	57.7			CDCl_3 (^{31}P -NMR, 36.4 MHz)	
	14.4	263.1	56.5	44.4	-48	Me_2CO	$ r $ 0.992
	7.4	229.8	50.2			Pyridin	
III	15.2	356.7	77.4	50.6	-74	ODCB	$ r $ 0.987
	9.5	274.7	60.2	35.6	-90	Me_2CO	$ r $ 0.999
	17.2	231.7	49.4	41.4	-33	Pyridin	$ r $ 0.997

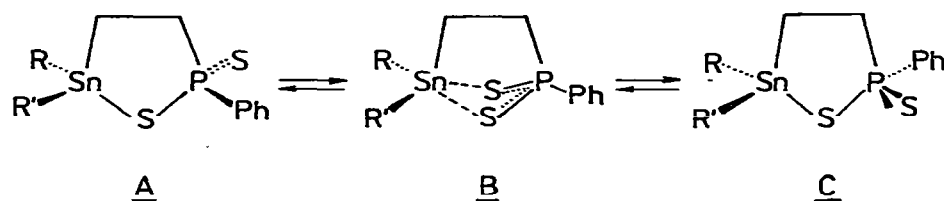
^a $|r|$ = mittels Regressionsrechnung bestimmter Korrelationskoeffizient für die Gerade $\log(k/T) = f(1/T)$.

^b Ia = HMPT-Addukt von I.

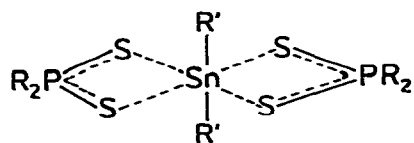
konnte jedoch nicht vorgenommen werden. Das Gleichgewichtsverhältnis liegt bei 55/45.

Aus der Linienformanalyse der ^1H -NMR-Spektren (Methylsignale in I; *t*-Butylsignale in II und III) und der ^{31}P -NMR-Spektren (II) ergeben sich die in Tabelle 4 angegebenen Aktivierungsparameter.

Aus der Tatsache, dass bei Temperaturerhöhung sowohl die Alkylreste am Zinn (in I und III), als auch die Protonen der einzelnen Methylgruppen chemisch äquivalent werden, folgt eine Konfigurationsumkehr am Phosphor. Ein Berry-Prozess am pentakoordinierten Zinn im Anschluss an die Addition eines Lösungsmittelmoleküls und damit eine Konfigurationsumkehr am Zinn würde lediglich zur Äquivalenz der Alkylgruppen am Zinn führen. Ausserdem verläuft dieser Prozess über die sehr gespannte Form des äquatorial-äquatorial gebundenen fünfgliedrigen Ringes [6,7]. Die stets negativen Reaktionsentropien sprechen für einen Übergangszustand mit eingeschränkter Beweglichkeit bzw. erhöhter Symmetrie. Obwohl die Temperaturmessung (± 0.1 K) und die Linienformanalyse mit grösster Sorgfalt vorgenommen wurden, ist die Streuung der ΔS^\ddagger -Werte nicht ohne weiteres zu erklären. Als Übergangszustand für die Konfigurationsumkehr schlagen wir die Struktur B vor.



Analog dazu können z.B. die Anionen der Diorganodithiophosphinsäuren als zweizählige Liganden fungieren und mit Metallionen stabile viergliedrige komplexcyclische Ringe bilden [8–10]. Allerdings sind in den Diorganodithiophosphinat-Komplexen des Zinns die beiden Sn–S-Bindungen des Chelatringes nicht äquivalent [11].



Nach allem ist die Beteiligung von Lösungsmittelmolekülen an den Strukturen A–C sehr wahrscheinlich. Durch Donor-Lösungsmittel wird die Energie der freien $5d$ -Orbitale des Zinns gesenkt [12], deren Anteil sich damit in den Sn–S-Bindungen erhöhen kann, woraus eine Stabilisierung der symmetrischen Struktur B resultiert. Die Abnahme der Reaktionsenthalpien ΔH^\ddagger beim Übergang zu Donor-Lösungsmitteln ist im Einklang mit dieser Annahme.

Experimentelles

Die Verbindungen I–VI wurden nach bekannten Verfahren synthetisiert [13–15]. Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Varian HA-100 D/15 bei 100 MHz im Temperaturbereich von -80 bis $+120^\circ\text{C}$ aufgenom-

men. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Thermoelement (Cu-Konstantan-Kombination) direkt in der Probe. In Verbindung mit einem 1.0 μ V auflösenden Digitalvoltmeter als Anzeigeeinstrument ergibt sich eine Messgenauigkeit von ± 0.1 K. Als interner Standard diente CH_2Cl_2 (δ 5.33 ppm). Die Aufnahme der ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren erfolgte mit den Geräten Bruker WP-60 bei 24.3 MHz bzw. Bruker WP-200 bei 74.6 MHz. Die Linienformanalysen wurden auf der Grundlage des DNMR-Programms von Binsch [16] an einem CDC 3300 Computer und die Regressionsrechnungen zur Bestimmung der Aktivierungsparameter an einem Tischrechner Hewlett-Packard-1040 durchgeführt.

Dank

Für die Aufnahme der ^{119}Sn - und zahlreicher ^{31}P -NMR-Spektren danken wir Prof. J.B. Robert (Universität Grenoble, Frankreich) sowie dem französischen C.N.R.S.

Literatur

- 1 R.A. Lewis, O. Korpium und K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 4847.
- 2 M.J. Callgher und I.D. Jenkins, *Topics Stereochem.*, **3** (1968) 1.
- 3 B. Mathiasch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **425** (1976) 249.
- 4 M. Gielen und H. Mokhtar-Jamai, *J. Organometal. Chem.*, **129** (1977) 325.
- 5 T.N. Mitchell, *J. Organometal. Chem.*, **59** (1973) 189.
- 6 R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **32** (1960) 933.
- 7 K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach, A. Zschunke, M.F. Larin, V.A. Pestunovich und M.G. Voronkov, *J. Organometal. Chem.*, **139** (1977) 279.
- 8 W. Kuchen und H. Hertel, *Angew. Chem.*, **81** (1969) 127.
- 9 M.C. Cornock, R.D. Gould, C.L. Jones und T.A. Stephenson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 1307.
- 10 P.S. Shetty und Q. Fernando, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 3964.
- 11 F.P. Mullins, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41** (1979) 633.
- 12 G. Eng und C.R. Dillard, *Inorg. Chim. Acta*, **31** (1978) 227.
- 13 H. Weichmann und A. Tzschach, *J. Organometal. Chem.*, **99** (1975) 61.
- 14 H. Weichmann und A. Tzschach, *J. Prakt. Chem.*, **318** (1976) 87.
- 15 H. Weichmann, B. Ochsler, I. Duchek und A. Tzschach, *J. Organometal. Chem.*, **182** (1979) 465.
- 16 D.A. Kleier und G. Binsch, *J. Magn. Reson.*, **3** (1970) 146.