

Journal of Organometallic Chemistry, 212 (1981) 171–182
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ÜBER ZINN-HALTIGE HETEROCYCLLEN

V *. Sn-PHENYL-SUBSTITUIERTE STANNOCANE, ÜBERGÄNGE VON TETRAEDRISCHER 4- ZU TRIGONAL-BIPYRAMIDALER 5-KOORDINATION

MARTIN DRÄGER * und HANS-JÜRGEN GUTTMANN

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität, Johann Joachim Becher-Weg 24, D-6500 Mainz (Deutschland)

(Eingegangen den 25. November 1980)

Summary

A complete series of diphenyl and mixed methyl/chlorine/bromine/iodine-phenyl substituted oxadithia- and trithiastannocanes has been prepared by reactions between the respective disodium dithiolates and tin dihalides. The ^{13}C NMR chemical shifts of these compounds and the coupling constants $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ are dependent upon the magnetic anisotropy of the substituents and the bond angles at the tin atom. The crystal structure of 2,2-diphenyl-1,3,6-trithia-2-stannocane has been determined and refined to $R = 0.039$. The environment of Sn is a monocapped tetrahedron (transannular distance Sn...S 324.6(1) pm). This type of coordination, intermediate between a tetrahedron and a trigonal bipyramid, is discussed quantitatively and compared with a series of analogous compounds. The eight-membered ring has the boat-chair conformation.

Zusammenfassung

Eine vollständige Reihe von diphenyl- und gemischt methyl/chlor/brom/iodphenyl-substituierten Oxadithia- und Trithiastannocanen wurde aus den jeweiligen Dinatriumdithiolaten und Zinn-dihalogeniden erhalten. Die ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen dieser Verbindungen und die Kopplungskonstanten $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ sind abhängig von der magnetischen Anisotropie der jeweiligen Substituenten und dem Ensemble der Bindungswinkel am Sn-Atom. Die Kristallstruktur von 2,2-Diphenyl-1,3,6-trithia-2-stannocan wurde bestimmt und bis $R = 0.039$ verfeinert. Die Umgebung des Sn-Atoms ist ein Tetraeder mit aufge-

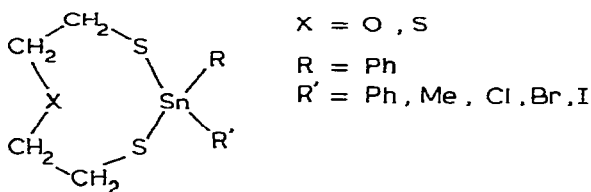
* Mitt. IV siehe Lit. 1.

setzter Spitze über einer Dreiecksfläche (transannularer Abstand Sn...S 324.6(1) pm). Dieser Koordinationstyp wird als Übergang zwischen idealem Tetraeder und idealer trigonaler Bipyramide beschrieben und in eine Reihe analoger Verbindungen eingeordnet. Der 8-gliedrige Heterocyclus hat Wanne-Sessel-Konformation.

Einleitung

Mono- und bicyclische 8-Ringe des Zinns mit einem N-Atom in 5-Stellung zeigen ausgeprägte transannulare Wechselwirkung zwischen beiden Atomen [2,3]. Diese Verbindungen werden allgemein als Stannatrane [4] oder unter Annahme einer vollen Bindung zwischen Sn und N auch als Diptych- und Triptychazstannolidine [5] bezeichnet. Beide Verbindungsklassen erfuhren in den letzten Jahren auf Grund ihrer physiologischen Wirksamkeit [6] und von Liganden-Topomerisierungen am 5-koordinierten Sn-Atom [7,8] breite Aufmerksamkeit.

Auch Stannocane mit einem O- oder S-Atom in 5-Stellung zeigen transannulare Wechselwirkung unter Ausbildung trigonal-bipyramidaler 5-Koordination am Sn-Atom [9,10]. Die beiden untersuchten Verbindungen waren am Sn-Atom dichlor-substituiert [9,10]. Zur Prüfung, inwieweit die Substitution am Sn-Atom für die Stärke der auftretenden transannularen Wechselwirkung, die Art der Koordination am Sn-Atom und die Konformation der 8-gliedrigen Ringe verantwortlich ist, stellten wir eine vollständige Reihe von Stannocanen her mit O oder S in 5-Stellung und Diphenyl-, Methyl-phenyl- oder Halogenphenyl-substitution am Sn-Atom. Das Formelschema zeigt die dargestellten Verbindungen und eine im nachfolgenden benutzte Kurzbezeichnung für diese.



Kurzbezeichnung: SnX_8RR'

Die Untersuchungen erfolgten durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie und eine Kristallstrukturbestimmung an der Verbindung SnS_8Ph_2 . Über die Kristallstruktur der Verbindung SnO_8Ph_2 , in der ein konformativer Übergangszustand des 8-Rings "eingefroren" ist, konnten wir schon kürzlich berichten [1].

Synthese

Die Darstellung der Verbindungen SnX_8RR' erfolgte durch Reaktion einer ethanolischen Dinatriumdithiolat-Lösung mit einer benzolischen Dihalogenstannan-Lösung. In einigen Fällen führte die Vorlage der Dithiolat-Lösung (Variante A), in anderen Fällen die Vorlage der Dihalogenstannan-Lösung (Variante B) zu besseren Ausbeuten. Im Falle der Verbindung SnS_8MePh

TABELLE 1
DARSTELLUNG UND ANALYSEWERTE DER VERBINDUNGEN SnX8RR'

Verbindung	Darstellungs- Variante	Ausbeute (%)	Fp. (°C) (Legm.)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (gef. (ber.) (%))		
					C	H	S
SnO8Ph2	A	65	122 (Ethanol)	C ₁₆ H ₁₈ O ₈ S ₂ Sn (409.14)	47.18 (46.97)	4.67 (4.43)	16.1 (15.67)
SnO8MePh	A	41	77.5 (Ethanol)	C ₁₁ H ₁₆ O ₈ S ₂ Sn (347.07)	38.13 (38.07)	4.73 (4.65)	19.0 (18.48)
SnO8ClPh	A	72	137 (Ethanol)	C ₁₀ H ₁₃ ClO ₈ S ₂ Sn (367.49)	32.66 (32.68)	3.71 (3.57)	17.6 (17.45)
SnO8BrPh	A	54	144/145 (Ethanol)	C ₁₀ H ₁₃ BrO ₈ S ₂ Sn (411.94)	29.33 (29.16)	3.32 (3.18)	15.8 (15.57)
SnO8IPh	B	59	106 (Methanol)	C ₁₀ H ₁₃ IO ₈ S ₂ Sn (458.94)	26.50 (26.17)	3.06 (2.86)	15.0 (13.97)
SnS8Ph2	B	50	77/78 (PE/100--140)	C ₁₆ H ₁₈ S ₃ Sn (425.20)	45.30 (45.20)	4.43 (4.27)	23.0 (22.62)
SnS8MePh	C	70	75-80 (PE/100--140)	C ₁₁ H ₁₆ S ₃ Sn (363.13)	36.97 (36.38)	4.62 (4.44)	25.5 (26.49)
SnS8ClPh	A	52	171 (Ethanol)	C ₁₀ H ₁₃ ClS ₃ Sn (383.55)	31.29 (31.32)	3.48 (3.42)	25.1 (25.08)
SnS8BrPh	A	61	166 (Ethanol)	C ₁₀ H ₁₃ BrS ₃ Sn (428.01)	28.70 (28.06)	3.08 (3.06)	21.7 (22.47)
SnS8IPh	A	61	165 (Xylol)	C ₁₀ H ₁₃ IS ₃ Sn (475.0)	26.82 (25.29)	2.87 (2.76)	20.3 (20.25)

brachte nur das gleichzeitige Eintropfen der beiden Lösungen in überschüssiges Benzol das gewünschte Produkt (Variante C). Die Gründe für diese Unterschiede sind nicht ganz klar, jedoch ist offensichtlich ein "Verdünnungsprinzip" von Bedeutung; bei grösseren Ansätzen und höheren Konzentrationen als im Experimentellen Teil angegeben gehen die Ausbeuten stark zurück. Die Bildung des 8-gliedrigen Heterocyclus verläuft wahrscheinlich in drei Stufen: (1) Knüpfung einer Sn-S-Bindung unter Abspaltung von 1 Mol Na-Halogenid, (2) sterische Fixierung von X an Sn und (3) Ringschluss unter Abspaltung von einem weiteren Mol Na-Halogenid (vgl. [11]).

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die dargestellten Verbindungen und ihre Eigenschaften. Die systematische Nomenklatur der Verbindungen SnO8RR' ist 5-(R)-5(R')-1-Oxa-4,6-dithia-5-stannocan, der Verbindungen SnS8RR' 2-(R)-2(R')-1,3,6-Trithia-2-stannocan. Alle Verbindungen bilden farblose Kristalle, SnS8Ph₂ und SnS8MePh fallen meist honigartig an und sind nur schwer kristallin zu erhalten.

¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen in CDCl₃-Lösung können in zwei Signalbereiche unterteilt werden, in einen aliphatischen Heteroringteil und in einen aromatischen Substituententeil. Die Einzelsignale besitzen auf Grund der Kopplung zwischen ^{117/119}Sn und ¹³C symmetrische Satelliten.

Heteroring

Alle Substanzen zeigen bei Raumtemperatur im aliphatischen Bereich nur zwei Hauptsignale, die beiden 8-Ring-Hälften sind demnach in Lösung zumindest im Mittel äquivalent. Tabelle 2 fasst die beobachteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Heteroring-C-Atome zusammen; zusätzlich zu den Verbindungen der Tabelle 1 sind Werte für die Cyclen SnO8Cl₂

TABELLE 2

¹³C-NMR CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ (ppm) gegen TMS) UND ^{117/119}Sn-¹³C-KOPPLUNGSKONSTANTEN ^a (J (Hz)) IM HETERORING (CDCl₃-Lösung bei Zimmertemperatur; Konzentration: gesättigt, max. 100 mg/ml)

Verbindung	δ(SnSCH ₂)	δ(SCH ₂)	δ(OCH ₂)	² J	³ J
SnO8Ph ₂	27.9		71.6	18.4	14.7
SnO8MePh	27.9		72.0	19.1	13.2
SnO8ClPh	28.5		71.7	20.6	22.1
SnO8BrPh	28.9		71.7	21.3	22.1
SnO8IPh	29.5		71.4	21.3	20.6
SnO8Cl ₂	29.4		70.5	33.8	36.8
SnS8Ph ₂	27.8	39.8		20.0	4.2
SnS8MePh	27.7	39.8		19.4	3.2
SnS8ClPh	28.5	39.9		27.2	12.5
SnS8BrPh	28.8	39.9		27.5	12.5
SnS8IPh	29.0	39.7		27.2	11.8
SnS8Cl ₂	28.9	39.3		35.3	35.3

^a Eine Aufspaltung in ¹¹⁷Sn-¹¹⁹Sn-Signale konnte in keinem Fall beobachtet werden. Digitale Auflösung von J: 0.8 Hz, bei SnS8Ph₂ und SnS8MePh 0.1 Hz.

und SnS8Cl2 aufgeführt. Die chemische Verschiebung der an S—Sn gebundenen Methylengruppe ist mit 28.5 ± 1 ppm für alle 12 Verbindungen praktisch gleich, d.h. unabhängig vom Substituenten am Sn-Atom und vom transannularen Atom O oder S. Eine noch bessere Konstanz der chemischen Verschiebung besteht unter Ausschluss von SnO8Cl2 und SnS8Cl2 für die an das Heteroatom X gebundene Methylengruppe mit $\delta(\text{OCH}_2) = 71.7 \pm 0.3$ und $\delta(\text{SCH}_2) = 39.8 \pm 0.1$ ppm; die geringe Hochfeldverschiebung gegen diese Werte bei Dichlorsubstitution am Sn-Atom (-1.2 und -0.5 ppm) ist wohl kaum signifikant. Beide chemischen Verschiebungen sind demnach völlig unempfindlich gegenüber stereochemischen Feinheiten der untersuchten Verbindungen, bilden jedoch gerade dadurch einen guten Indikator für das Vorliegen der diskutierten Verbindungsklasse. Strukturelle Einzelheiten spiegeln sich wider im Verlauf der Kopplungskonstanten zwischen Sn und ^{13}C . Dieser Verlauf ist für 2J und 3J in Fig. 1 graphisch wiedergegeben. Eine Sonderstellung nehmen laut beiden Kopplungskonstanten die dichlor-substituierten Verbindungen SnO8Cl2 und SnS8Cl2 ein. Entsprechend den Feststoffergebnissen [9,10] unterscheiden sich beide Substanzen offensichtlich auch in Lösung nur wenig bezüglich der Koordination um das Sn-Atom (starke transannulare Wechselwirkung zwischen Sn und X und weitgehende Annäherung der Konfiguration an eine trigonale Bipyramide, vgl. unten). Abgesetzt davon sind die Verbindungen mit Monophenyl-Monohalogen-Substitution, die einerseits in ihren Kopplungskonstanten einen deutlichen Unterschied zwischen transannularem O und S erkennen lassen, andererseits in der Reihe Cl-, Br-, I-Substitution offensichtlich strukturell gleichartige Anordnungen besitzen. Eine dritte Gruppe bilden die Verbindungen mit Methylphenyl- und Diphenyl-Substitution, die untereinander auch wieder gleich zu sein scheinen. Der unten diskutiert graduelle Unterschied zwischen den Verbin-

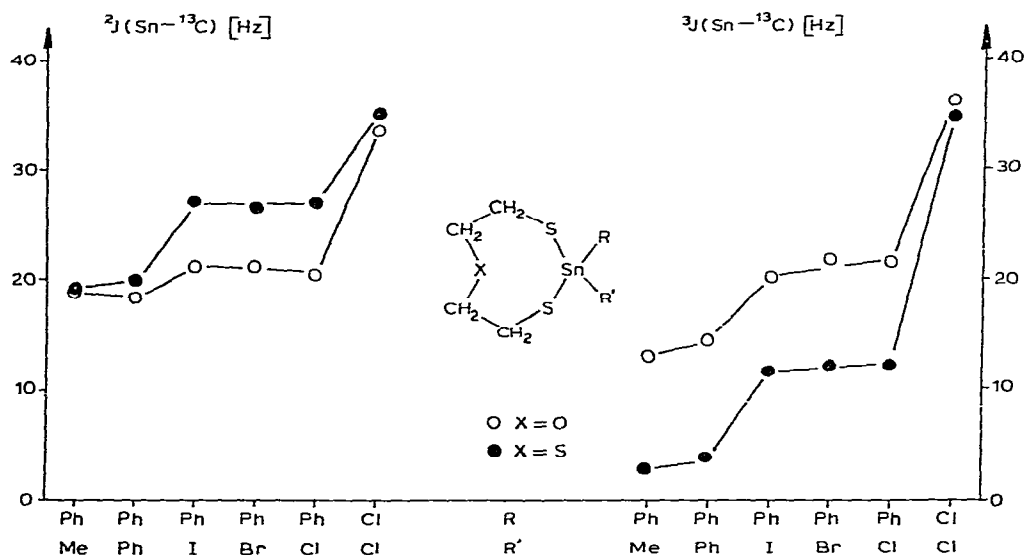


Fig. 1. Kopplungskonstanten $^2J(\text{Sn}-^{13}\text{C})$ und $^3J(\text{Sn}-^{13}\text{C})$ im Hetero-8-Ring in Abhängigkeit von den Substituenten am Sn-Atom.

dungen mit transannularem O und S wird nur in der Kopplungskonstante 3J sichtbar. Hierbei ist dann sicherlich die Frage zu stellen, ob 3J tatsächlich eine Kopplung auf dem Bindungswege $\text{Sn}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ darstellt oder nicht eher als Kopplung $\text{Sn}\cdots\text{X}-\text{CH}_2$ aufzufassen ist.

Die Unabhängigkeit der Kopplungskonstanten vom Halogenatom bei Phenyl-Halogen-Substitution und die teilweise Unabhängigkeit vom Heteroatom X zeigen, dass die Elektronegativitäten dieser Atome offensichtlich ohne Einfluss sind. Zwei Faktoren sind wahrscheinlich massgebend für die Grösse der Kopplung: einerseits die unterschiedliche magnetische Anisotropie der Heteroatome auf Grund ihrer jeweiligen Stellung [12] und andererseits das Ensemble der Bindungswinkel am Sn-Atom [13].

Phenylsubstituenten

Der aromatische Substituententeil der ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigt für alle Verbindungen vier Hauptsignale, d.h. in den Verbindungen SnO8Ph_2 und SnS8Ph_2 sind die in den Kristallstrukturen unterschiedlichen Phenylgruppen (vgl. unten) in Lösung zumindest im Mittel äquivalent. Die *o*-, *m*- und *p*-C-Signale enthalten $\text{Sn}-{}^{13}\text{C}$ -Kopplungssatelliten, während das C1-Signal auf Grund seiner grossen Relaxationszeit schwach ist und $\text{Sn}-{}^{13}\text{C}$ -Satelliten nicht gefunden werden konnten. Tabelle 3 fasst die beobachteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zusammen.

Fig. 2 zeigt links eine graphische Auftragung der chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit von den Substituenten am Sn-Atom. Alle 4 Kurvenzüge zeigen die Zusammengehörigkeit von zwei Gruppen, Methyl-Phenyl- und Diphenyl-Substitution einerseits und Monophenyl-Monohalogen-Substitution andererseits. Wie auch bei Ge-Phenyl chemischen Verschiebungen beobachtet [14] ist offensichtlich die magnetische Anisotropie der Substituentenstellungen der entscheidende Faktor, dagegen weniger die Elektronegativität der Substituenten am Sn-Atom. Fast alle Werte sind für transannulares O und S völlig identisch. Nur bei

TABELLE 3

${}^{13}\text{C}$ -NMR CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ (ppm) gegen TMS) UND ${}^{117/119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C}$ -KOPPLUNGSKONSTANTEN ^a (J (Hz)) IM PHENYLSUBSTITUENTEN (CDCl_3 -Lösung bei Zimmertemperatur; Konzentration: gesättigt, max. 100 mg/ml)

Verbindung	$\delta(\text{C1})$	$\delta(\text{C2,6})$	$\delta(\text{C3,5})$	$\delta(\text{C4})$	2J	3J	4J
SnO8Ph_2	142.4	135.9	129.1	129.8	47.1	64.7	14.0
SnO8MePh^b	143.9	135.5	129.0	129.7	45.6	58.8	11.8
SnO8ClPh	141.4	135.0	129.7	131.1	61.0	90.4	19.9
SnO8BrPh	141.3	134.8	129.7	131.1	64.0	86.8	19.1
SnO8IPh	140.7	134.4	129.3	130.7	61.0	86.0	19.1
SnS8Ph_2	142.8	135.8	128.7	129.6	46.7	63.8	14.4
SnS8MePh^c	144.4	135.3	128.6	129.4	45.6	57.7	16.6
SnS8ClPh	143.5	135.3	129.7	131.0	61.0	95.6	19.9
SnS8BrPh	143.8	135.1	129.6	130.9	61.8	93.4	19.9
SnS8IPh	143.8	134.5	129.2	130.5	61.7	94.1	20.6

^a 2J zeigte teilweise, 3J immer eine Aufspaltung in ${}^{117}\text{Sn}-{}^{119}\text{Sn}$ -Signale; angegeben ist stets der Mittelwert. Digitale Auflösung von J : 0.8 Hz. ^b $\delta(\text{CH}_3) = -0.3$ ppm, ${}^1J(\text{Sn}-{}^{13}\text{C}) = 433.9$ und 447.1 Hz. ^c $\delta(\text{CH}_3) + 2.3$ ppm, ${}^1J(\text{Sn}-{}^{13}\text{C}) = 431.2$ und 450.7 Hz.

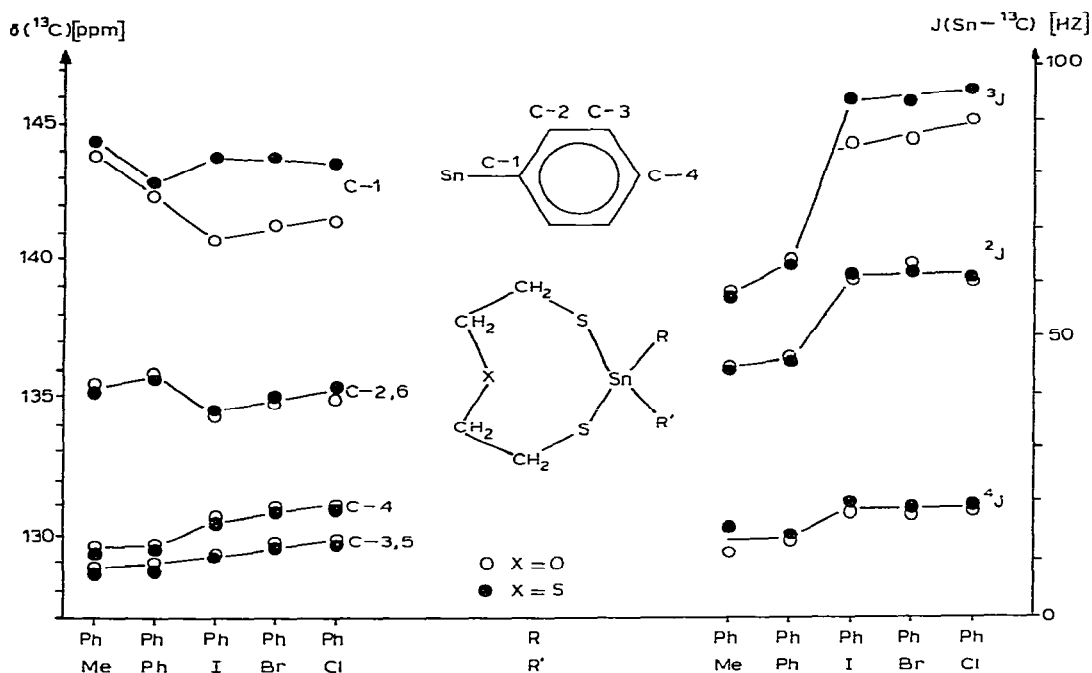


Fig. 2. ^{13}C -NMR Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten $J(\text{Sn}-^{13}\text{C})$ im Phenylsubstituenten in Abhängigkeit von den Substituenten am Sn-Atom.

$\delta(\text{C}1)$ besteht in der Gruppe der Monophenyl-Monohalogen-Verbindungen eine deutliche Aufspaltung zwischen $\text{Sn}\cdots\text{O}$ - und $\text{Sn}\cdots\text{S}$ -Verbindungen und demnach eine strukturelle Divergenz zwischen beiden Reihen. Den gleichen Unterschied zeigten schon die Kopplungskonstanten 2J und 3J des Heterorings (Fig. 1).

Der rechte Teil von Fig. 2 zeigt eine graphische Auftragung der Kopplungskonstanten $^{2,3,4}J(\text{Sn}-^{13}\text{C})$ in Abhängigkeit von den Substituenten am Sn-Atom, die die gleichen Trends wie bei den chemischen Verschiebungen widerspiegelt: es bestehen zwei Gruppen, Methyl-Phenyl- und Diphenyl-Substitution einerseits und Monophenyl-Monohalogen-Substitution andererseits, ferner sind auch die Kopplungskonstanten weitgehend unabhängig vom transannularen Atom X. Die beschriebene strukturelle Divergenz beim Übergang von $\text{Sn}\cdots\text{O}$ zu $\text{Sn}\cdots\text{S}$ in der Reihe der Monophenyl-Monohalogen-Verbindungen findet sich in den Werten der Kopplungskonstanten 3J .

Struktur des 2,2-Diphenyl-1,3,6-trithia-2-stannocan (SnS_8Ph_2)

SnS_8Ph_2 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit den Kristalldaten (Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung λ 70.926 pm): a 1170.9(2), b 986.1(1), c 1535.4(3) pm, β 90.88(3)°, V 1773 $\times 10^6$ pm 3 , Mol.-Masse 425.2 ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_3\text{Sn}$), $Z = 4$, $d_{\text{rönt}}$ 1.59 g/cm 3 , d_{exp} 1.60 g/cm 3 , μ 17.7 cm $^{-1}$.

Die Struktur wurde bis $R = 0.039$ verfeinert, Tabelle 4 enthält die Lageparameter (Bezifferung der H-Atome entsprechend den zugehörigen C-Atomen, z.B. H7 gebunden an C7). Fig. 3 zeigt das gefundene SnS_8Ph_2 -Molekül (Ph1 C5

TABELLE 4

LAGEPARAMETER DES SnS8Ph2 MIT STANDARDABWEICHUNGEN (anisotrope U der Nicht-H-Atome 0.03–0.08, bei C-Atomen C7, C8 und C9 0.09–0.18; H-Atome konstantes isotropes U 0.08)

Atom	X	Y	Z
Sn	0.25786(1)	0.20377(2)	0.05379(1)
S1	0.12689(7)	0.3375(1)	0.13798(6)
S2	0.37785(8)	0.49578(8)	0.08918(5)
S3	0.43376(7)	0.14761(8)	0.12846(6)
C1	0.2254(3)	0.4147(3)	0.2173(2)
C2	0.2871(3)	0.5360(3)	0.1814(2)
C3	0.5015(3)	0.4205(4)	0.1418(2)
C4	0.5322(3)	0.2860(3)	0.1037(2)
C5	0.2812(2)	0.2725(2)	−0.0768(1)
C6	0.3615(4)	0.2142(4)	−0.1292(3)
C7	0.3719(7)	0.2560(7)	−0.2157(3)
C8	0.3027(7)	0.3544(9)	−0.2504(3)
C9	0.2225(5)	0.4103(6)	−0.1982(4)
C10	0.2117(3)	0.3734(4)	−0.1118(2)
C11	0.1784(2)	0.0065(2)	0.0527(1)
C12	0.2282(3)	−0.0984(3)	0.0041(2)
C13	0.1781(4)	−0.2267(3)	0.0022(3)
C14	0.0797(3)	−0.2515(3)	0.0477(2)
C15	0.0302(2)	−0.1488(3)	0.0951(2)
C16	0.0786(2)	−0.0198(3)	0.0977(1)
H11	0.2802(39)	0.3574(51)	0.2431(30)
H12	0.1481(38)	0.4379(46)	0.2387(27)
H21	0.3383(41)	0.5687(46)	0.2261(31)
H22	0.2263(39)	0.5966(46)	0.1596(30)
H31	0.5665(40)	0.4587(49)	0.1420(29)
H32	0.4864(38)	0.3966(45)	0.2056(32)
H41	0.6007(43)	0.2399(53)	0.1355(36)
H42	0.5411(41)	0.2915(44)	0.0474(35)
H6	0.4009(39)	0.1487(54)	−0.0934(31)
H7	0.4435(43)	0.2016(43)	−0.2569(35)
H8	0.2847(39)	0.3749(49)	−0.2945(34)
H9	0.1750(42)	0.4719(49)	−0.2201(33)
H10	0.1553(38)	0.4101(48)	−0.0813(29)
H12	0.2987(41)	−0.0775(47)	−0.0248(29)
H13	0.2151(46)	−0.2978(43)	−0.0560(34)
H14	0.0375(37)	−0.3451(54)	0.0483(30)
H15	−0.0249(41)	−0.1644(54)	0.1170(30)
H16	0.0396(39)	0.0574(47)	0.1254(28)

bis C10, Ph2 C11 bis C16). Tabelle 5 fasst die zur Beschreibung des Moleküls relevanten Bindungslängen und Bindungswinkel zusammen.

Konfiguration um das Sn-Atom

Die Konfiguration um das Sn-Atom ist ein aus den Atomen S1, S3, C5 und C11 gebildeter Tetraeder, über dessen Dreiecksfläche S1S3C5 das transannulare Atom S2 angeordnet ist ("monocapped tetrahedron"). Bei einer weiteren Annäherung von S2 an Sn würde dieser Polyeder zu einer trigonalen Bipyramide entarten mit äquatorialen Atomen S1, S3 und C5 und axialen Atomen C11 und S2.

Dieser Übergang vom Tetraeder zur trigonalen Bipyramide ist in den bisher strukturell untersuchten 8-Ringen mit transannularer Sn...X-Wechselwirkung

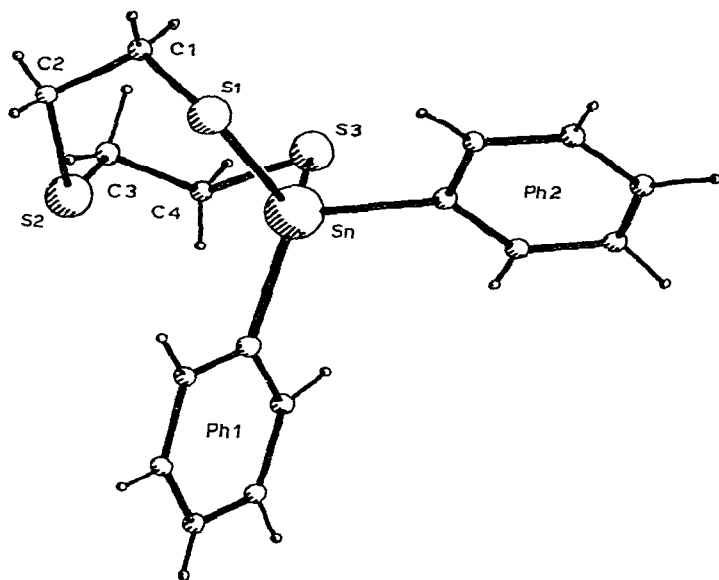


Fig. 3. Gefundenes SnS8Ph2-Molekül.

unterschiedlich weit fortgeschritten und lässt sich durch einen Vergleich der quasi-äquatorialen und quasi-axialen Bindungswinkel des "monocapped tetrahedron" beschreiben. Diese je 3 Winkel ϑ_{eq} und ϑ_{ax} für 4-Koordination (die 3 + 1 Winkel zur "monocapped" Spitze besitzen nur einen oberen Grenzwert, 90 und 180°, und sind deshalb unspezifisch) und ihre Summen sind in Ta-

TABELLE 5

BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) IM SnS8Ph2-MOLEKÜL MIT STANDARD-ABWEICHUNGEN

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Sn—S1	241.3(1)	S1—Sn—S2	72.7(1)
Sn—S3	240.6(1)	S1—Sn—S3	114.6(1)
Sn...S2	324.6(1)	S1—Sn—C5	114.8(1)
Sn—C5	213.9(3)	S1—Sn—C11	102.7(1)
Sn—C11	215.6(3)	S2—Sn—S3	76.1(1)
S1—C1	183.1(4)	S2—Sn—C5	79.3(1)
S2—C2	182.7(4)	S2—Sn—C11	170.8(1)
S2—C3	180.8(4)	S3—Sn—C5	113.5(1)
S3—C4	183.0(4)	S3—Sn—C11	99.3(1)
$\overline{S-C}$	182.4	C5—Sn—C11	109.9(1)
C1—C2	150.5(6)	Sn—S1—C1	100.6(2)
C3—C4	149.6(6)	C2—S2—C3	102.3(2)
$\overline{C-C_{Ph}}$	138(2)	Sn—S3—C4	105.5(2)
		S1—C1—C2	112.8(3)
		C1—C2—S2	113.5(3)
		S2—C3—C4	112.6(3)
		C3—C4—S3	115.1(3)

TABELLE 6

QUASI-ÄQUATORIALE UND -AXIALE WINKEL (ϑ_{eq} und ϑ_{ax} (°)) UND WINKELSUMMEN IM "MONOCAPPED TETRAHEDRON" (ϑ_{endo} Winkel zwischen endocyclischen Substituenten, $\vartheta_{endo-exo}$ Winkel zwischen endo- und exocyclischen Substituent, ϑ_{exo} Winkel zwischen exocyclischen Substituenten)

Winkeltyp	Tetraeder	SnS8Ph2	SnO8Ph2 [1]	SnO8Cl2 [10]	SnS8Cl2 [9]	Trigonale Bipyramide
<i>Äquatoriale Winkel</i>						
ϑ_{endo}	109.5	114.6	122.4	137.7	126.2	120
$\vartheta_{endo-exo}$	109.5	114.8	110.6	108.3	113.4	120
	109.5	113.5	112.3	108.3	117.6	120
$\Sigma \vartheta_{eq}$	328.5	342.9	345.3	354.3	357.2	360
<i>Axiale Winkel</i>						
$\vartheta_{endo-exo}$	109.5	102.7	100.6	97.0	100.0	90
	109.5	99.3	99.6	97.0	91.6	90
ϑ_{exo}	109.5	109.9	109.4	99.8	95.5	90
$\Sigma \vartheta_{ax}$	328.5	311.9	309.6	293.8	287.1	270
$90 + \Sigma \vartheta_{ax} - \Sigma \vartheta_{eq}$	90	59.0	54.3	29.5	19.9	0

belle 6 gegenübergestellt. Als Zusammenfassung aller Werte ist die Summe $90 + \Sigma \vartheta_{ax} - \Sigma \vartheta_{eq}$ gebildet, die im idealen Tetraeder den Wert 90° , in einer idealen trigonalen Bipyramide den Wert 0° hat. Die beiden dichlor-substituierten Verbindungen zeigen eine weitgehende Annäherung an eine trigonale Bipyramide, die offensichtlich auch in Lösung erhalten bleibt, wie die Werte der oben diskutierten ^{13}C -Sn-Kopplungskonstanten zeigen; eine Differenzierung zwischen beiden Verbindungen besteht in Lösung nicht. Die beiden diphenyl-substituierten Verbindungen liegen in der Mitte zwischen Tetraeder und trigonaler Bipyramide; nur die Heteroring-Sn- ^{13}C -Kopplungskonstante 3J zeigt eine Differenzierung zwischen beiden Verbindungen in Lösung.

Entsprechend der Annäherung an einen Tetraeder ist die transannulare Wechselwirkung Sn...S im SnS8Ph2 mit 325 pm deutlich gegenüber dem Abstand von 276 pm im SnS8Cl2 [9] aufgeweitet (Normalwert einer Sn-S-Einfachbindung 242 ± 5 pm [9]). Der quasi-axiale Abstand Sn-C11 ist signifikant länger als der quasi-äquatoriale Abstand Sn-C5. Die übrigen Bindungslängen und Bindungswinkel im SnS8Ph2 sind normal [15], kurze intermolekulare Wechselwirkungen treten nicht auf.

TABELLE 7

TORSIONSWINKEL (°) IM 8-RING MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atome	Winkel	
S3Sn-S1C1	+22.7(2)	} Wanne
SnS1-C1C2	+80.7(3)	
S1C1-C2S2	-62.3(4)	
C1C2-S2C3	-77.8(4)	
C2S2-C3C4	+128.3(3)	} Sessel
S2C3-C4S3	-71.3(4)	
C3C4-S3Sn	+67.1(4)	
C3S3-SnS1	-90.0(2)	

Konformation des 8-Rings

Tabelle 7 enthält die Torsionswinkel im 8-gliedrigen Heterocyclus. Der 8-Ring besitzt Wanne-Sessel-Konformation: Wannenteil Sn—S1—C1—C2—S2, Sesseltteil Sn—S3—C4—C3—S2. Wie in [9] ausführlich diskutiert, ist diese Konformation chiral und das Molekül kommt in der vorliegenden Kristallstruktur in zwei Enantiomeren vor. Das in Fig. 3 gezeigte Molekül mit der zugehörigen Vorzeichenfolge der Torsionswinkel in Tabelle 7 entspricht der in Lit. 15 als Enantiomer A bezeichneten Form. Die Wanne-Sessel-Konformation im SnS8-Ph₂ ist quantitativ betrachtet sowohl im Wannenteil wie im Sesseltteil leicht gegenüber der entsprechenden Konformation im SnS8Cl₂ [9] abgeflacht.

Experimenteller Teil

Alle Arbeitsoperationen erfolgten in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln, eine Schutzgas-Atmosphäre ist nicht erforderlich. Ausgangsstoffe zur Darstellung der Dithiolat-Lösung waren Bis(2-mercaptoethyl)ether (EGA-Chemie, techn.) und Bis(2-mercaptoethyl)sulfid (EGA-Chemie 98%ig). Die Halogenstannane wurden wie folgt gewonnen: Ph₂SnCl₂ aus SnPh₄ und SnCl₄ [16], MePhSnCl₂ aus SnMe₄ und PhSnCl₃ [17], PhSnCl₃ aus SnPh₄ und SnCl₄ [16,18], PhSnBr₃ und PhSnI₃ aus PhSnCl₃ und HBr, bzw. HI [19]. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz. ¹³C-NMR: Spektrometer WH-90 und WP80DS der Fa. Bruker, Karlsruhe. Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius, Delft/Hollandland.

Darstellung einer ethanolischen Dithiolat-Lösung

15 mmol Dithiol und 30 mmol Natrium werden in 150 ml Ethanol vorgelegt und 1 h am Rückfluss gekocht.

Darstellung der Heterocyclen SnX₈RR'

Variante A: Die kochende Dithiolat-Lösung wird vorgelegt und eine Lösung von 15 mmol Dihalogenstannan in 150 ml Benzol innerhalb 1 h unter Rühren zugetropft. Variante B: Die siedende benzolische Dihalogenstannan-Lösung wird vorgelegt, und die Dithiolat-Lösung unter Rühren zugetropft. Variante C: Die Dithiolat-Lösung und die benzolische Dihalogenstannan-Lösung werden gleichzeitig unter Rühren in 150 ml vorgelegtes siedendes Benzol eingetropft. Die vereinigten Lösungen werden noch 4 h unter Rückfluss gekocht. Danach wird noch heiss von ausgefallenem Natriumhalogenid abfiltriert und bis zur beginnenden Kristallisation am Rotationsverdampfer eingeengt. Umkristallisiert wird aus Ethanol oder Petrolether (100–140). Tabelle 1 zeigt Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysenwerte.

Kristallvermessung von SnS8Ph₂

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diente ein schräger Quader mit Flächenausbildung {111} und Abmessungen 0.32 × 0.62 × 0.68 mm, der in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Gemessen wurde mit einem Vierkreisdiffraktometer im ω/2θ-scan mit monochromatisierter Mo-Strahlung (Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm). Der Reflexverlauf der Standardreflexe (Mess-

instabilität des Diffraktometers 0.016) zeigte einen Intensitätsabfall um 5.0%, der linear korrigiert wurde. Nach den üblichen Korrekturen und Absolutierung durch K-Kurve resultierten 5191 unabhängige $|F|^2$ -Werte (alle Reflexe bis $\sin \vartheta/\lambda = 0.70 \times 10^{-2} \text{ pm}^{-1}$); 813 davon hatten eine Intensität von $I < 2 \sigma(I)$ und wurden nicht weiter verwendet.

Kristallstrukturbestimmung von SnS8Ph2

Die Lösung der Struktur erfolgte durch eine Patterson-, eine Fourier- und eine Differenz-Fourier-Synthese. Verfeinert (Vollmatrix) wurde in 2 Cyclen mit isotropen und in 4 Cyclen mit anisotropen Temperaturfaktoren. Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese liess alle 18 H-Atome erkennen, deren Lageparameter in 4 weiteren Cyclen mitverfeinert wurden (237 Parameter bei 4378 Observablen): Konvergenz bei $R = 0.039$ (gewichtetes $R = 0.057$). Im letzten Verfeinerungscyclus waren alle Parameteränderungen $< 0.5 \sigma$ (Streuungsfaktoren nach [20], Dispersionsfaktoren nach [21], Gewichtssetzung gemäss $w = k/(\sigma^2(F) + g \cdot F^2)$ mit $g = 0.0056$). Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Programmsystems SHELX-76 [22] und lokalen Programmen [23] (Zeichnung: Programm PLUTO78 [24]) auf einer HB-66/80-Rechenanlage im Rechenzentrum der Universität Mainz. Tabellen der Temperaturfaktoren und der gemessenen und berechneten Strukturamplituden können angefordert werden.

Dank

Wir danken 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 unser Dank für eine Spende an SnPh_4 .

Literatur

- 1 M. Dräger, Chem. Ber., im Druck.
- 2 A. Tzschach, K. Jurkschat, A. Zschunke und C. Mügge, J. Organometal. Chem., 193 (1980) 299.
- 3 M. Zeldin und J. Ochs, J. Organometal. Chem., 86 (1975) 369.
- 4 M.G. Voronkov, G.I. Seltshan, A. Lapsina und W.A. Pestunowitsch, Z. Chem., 8 (1968) 214.
- 5 A. Tzschach und K. Pönicke, Z. Anorg. Allg. Chem., 404 (1974) 121.
- 6 M.G. Voronkov, Pure Appl. Chem., 13 (1966) 35.
- 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 K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach, A. Zschunke, G. Engelhardt, E. Lippmaa, M. Mägi, M.F. Larin, V.A. Pestunovich und M.G. Voronkov, J. Organometal. Chem., 171 (1979) 301.
- 9 M. Dräger und R. Engler, Chem. Ber., 108 (1975) 17.
- 10 M. Dräger und R. Engler, Z. Anorg. Allg. Chem., 413 (1975) 229.
- 11 M. Dräger und L. Ross, Chem. Ber., 108 (1975) 1712.
- 12 B. Mathiasch und M. Dräger, Angew. Chem., 90 (1978) 814; Angew. Chem. Int. Ed., 17 (1978) 767; B. Mathiasch, J. Organometal. Chem., 165 (1979) 295.
- 13 A. Blecher, B. Mathiasch und T.N. Mitchell, J. Organometal. Chem., 184 (1980) 175.
- 14 L. Ross und M. Dräger, J. Organometal. Chem., 194 (1980) 23.
- 15 M. Dräger, Z. Anorg. Allg. Chem., 428 (1977) 243.
- 16 H. Zimmer und H.-W. Sparmann, Chem. Ber., 87 (1954) 645.
- 17 H.G. Kuivila, R. Sommer und D.C. Green, J. Org. Chem., 33 (1968) 1119.
- 18 H. Gilman und L.A. Gist, J. Org. Chem., 22 (1957) 368.
- 19 K.A. Kozeschkov, Chem. Ber., 62 (1929) 996.
- 20 D.T. Cromer und J.B. Mann, Acta Crystallogr. A, 24 (1968) 321; R.F. Stewart, J. Chem. Phys., 42 (1965) 3175.
- 21 D.T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1891.
- 22 G. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 23 M. Dräger und G. Gattow, Acta Chem. Scand., 25 (1971) 761.
- 24 S. Motherwell, PLUTO78, Plotting Program for Cambridge Crystallographic Data, Cambridge 1978.