

Permutationsisomerisierung am pentakoordinierten Zinnatom. EPR- und ENDOR-Untersuchungen paramagnetischer Zinnkomplexe

H.B. Stegmann*, M. Sadowski, P. Schuler und K. Scheffler

*Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 9. Juli 1987)

Abstract

Triphenyltin compounds and 9-tolyl-stannoles react with catechols or *o*-benzoquinones to give paramagnetic complexes. The structures were characterised by EPR and ENDOR spectroscopy. The spectra obtained were interpreted under the assumption that there is an equilibrium between two different paramagnetic species. Investigation of the temperature dependence leads to the kinetic parameters of these processes. From these values and the low temperature spectra a permutation isomerisation mechanism is proposed.

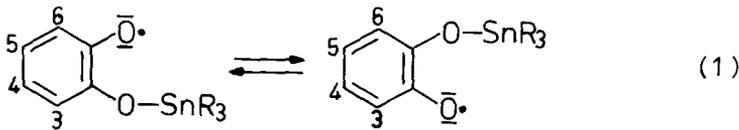
Zusammenfassung

Sowohl Triphenylzinnverbindungen als auch 9-Tolyl-stannole reagieren mit Brenzcatechinen oder *o*-Benzochinonen zu paramagnetischen Komplexen, deren Struktur mit Hilfe von EPR- und ENDOR-Spektroskopie untersucht wird. Die Spektren lassen sich nur interpretieren, wenn ein Gleichgewicht zwischen zwei paramagnetischen Spezies angenommen wird. Durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit können die kinetischen Parameter bestimmt werden. Diese Daten und die Spektren bei niedriger Temperatur sprechen für das Vorliegen einer Permutationsisomerisierung.

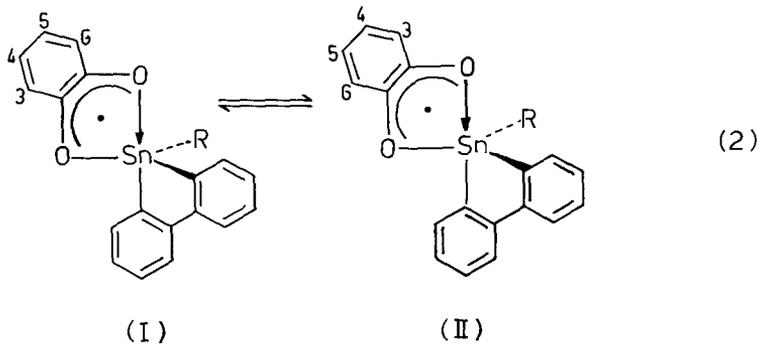
Einleitung

Brenzcatechine [1] oder *o*-Benzochinone [2] reagieren mit Triorganylzinnverbindungen in organischen Lösungsmitteln zunächst zu paramagnetischen Komplexen. Durch EPR- und ENDOR-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass Triorganylzinnkationen von den *o*-Benzosemichinonen cheliiert werden [3,4]. Als Endprodukte der Reaktion wurden diamagnetische Verbindungen isoliert, denen die

Struktur von *o*-Phenylendioxydiarylzinnverbindungen mit fünffach koordiniertem Zinnatom zugeordnet werden konnte [3]. Demgegenüber ist der Aufbau der paramagnetischen Komplexe unsicher. In der Literatur [5,6] werden in Abhängigkeit von dem Substituenten am Sn-Atom sowohl Strukturen mit der Koordinationszahl 5 als auch vierfach koordinierte Verbindungen vorgeschlagen, die insbesondere bei aus Triorganylzinnkationen und *o*-Benzosemichinonanionen entstandenen Komplexen vorliegen sollen. Die bei höheren Messtemperaturen beobachteten Spektren mit symmetrischer Spindichteverteilung im *o*-Benzosemichinonteil sind dann entweder im Sinne einer "Stannotropie" [7] durch einen innerhalb der EPR-Zeitskala schnellen Platzwechsel des metallorganischen Restes



oder durch eine schnelle Permutationsisomerisierung am Zinnatom, wie am nachstehenden Beispiel eines Stannolderivats gezeigt, zu erklären.



(A2 ; B2 , R = TolyI ;

A3 ; B3 , R = Cl)

Ergebnisse

Für die Durchführung der Untersuchungen wurden als *o*-Phenylendioxy-Verbindungen 3,6-Di-*t*-butyl-benzochinon **A** und 3-*t*-Butyl-5-triphenylmethylbrenzcatechin **B** eingesetzt, weil beide Verbindungen ohne weiteres mit geeigneten Zinnverbindungen einheitliche paramagnetische Komplexe bilden und aufgrund der unterschiedlichen Substituenten Kopplungen mit Protonen in verschiedenen Molekülpositionen erwarten lassen. Als zinnorganische Verbindungen wurden einerseits Triphenylzinnhydroxid **1** und Triphenylzinnchlorid **4** eingesetzt und andererseits 9-Hydroxy-9-*p*-tolyl-dibenzo-stannol **2** sowie 9-Chlor-9-*p*-tolyl-dibenzo-stannol **3** für diese Untersuchungen erstmalig synthetisiert. Bei **1** und **2** wird im Zuge der Reaktion die OH-Gruppe eliminiert, während bei **3** und **4** ein Arylrest

Tabelle 1

EPR-, ENDOR- und TRIPLE-Daten der untersuchten Komplexe

Radikal aus	Lösungsmittel	Temp. (K)	$a(\text{H}(4))$ (G)	$a(\text{H}(5))$ (G)	$a(\text{H}(6))$ (G)	$a(^{119}\text{Sn})$ (G)	$a(^{117}\text{Sn})$ (G)
A1	Toluol	295	3.65	3.65	–	11.4 ^a	11.4 ^a
	n-Pentan	143	5.2	2.1	–	12.2	11.7
A2	n-Pentan	295	3.65	3.65	–	12.2	11.6
		223	3.65	3.65	–	13.2	12.6
		173	4.7	2.6	–	13.7	13.1
	Toluol	295	–3.65	–3.65	–	–12.2	–11.6
		193	–4.7	–2.65	–	–13.7	–13.1
		295	3.65	3.65	–	12.0	11.55
	223	4.7	2.7	–			
A3	Toluol	443	–3.7	–3.7	–	–15.8	–15.2
		295	–4.9	–2.6	–	–16.6	–15.9
A4	Toluol	463	3.78	3.78	–	14.6 ^a	14.6 ^a
		295	4.76	2.82	–	16.98	16.03
B1	Toluol	295	2.83	–	0.43	10.15	9.7
		243	–2.82	–	+0.48	–9.98	–9.56
B2	Toluol	403	3.00	–	0.2		
		295	3.15	–	0.25	11.70	11.20
		213	{ 2.3	–	0.70		
B3	Xylol	434	{ 4.4	–	0.46		
			{ 3.55	–	< 0.3	15.4	14.8
			{ 2.7	–	0.77		
	Toluol	253	{ 4.7	–	0.43		

^a Mittelwerte von $a(^{119}\text{Sn})$ und $a(^{117}\text{Sn})$.

abgespalten wird. Durch Vergleich der Komplexe, die unter Verwendung von **1** bzw. **2** und **3** bzw. **4** erhalten wurden, sind zusätzliche Rückschlüsse auf die Struktur zu erwarten. Die EPR-, ENDOR- und TRIPLE-Daten der untersuchten Komplexe sind in Tab. 1 zusammengestellt. Ein Vergleich dieser Daten zeigt, dass bei hohen Temperaturen für die Systeme A Spektren registriert werden, die aufgrund der Protonenkopplung für ein im zeitlichen Mittel bezüglich der Sauerstoffkontaktzentren symmetrisches Molekül sprechen. Bei Erniedrigung der Messtemperatur geht die Symmetrie verloren, wobei sowohl die Vorzeichen der Protonenkopplungen als auch die der Zinnisotopenaufspaltungen – wie exemplarisch an **A2** und **A3** in Toluol durch TRIPLE-Resonanz gezeigt werden konnte – unverändert bleiben. Zur quantitativen Untersuchung dieser Verhältnisse haben wir durch Simulation [8] und Vergleich mit den experimentellen Spektren die kinetischen Parameter (s. Tab. 2) ermittelt.

Ein Vergleich dieser Daten zeigt, dass mit dem Übergang von der Triphenylzinnverbindung **A1** zu dem *p*-Tolyl-dibenzo-stannol-System **A2** ein deutlicher Anstieg der Aktivierungsenergie verbunden ist. Wesentlich informativer ist der Vergleich der für 293 K ermittelten Geschwindigkeitskonstanten, die sich um mehr als zwei Größenordnungen unterscheiden. Die am Zinnatom mit Chlor substituierten Komplexe **A3** und **A4** haben deutlich grössere Aktivierungsenergien und wesentlich kleinere Geschwindigkeitskonstanten. Der Unterschied der auf 293 K bezogenen Geschwindigkeitskonstanten ist erheblich geringer, aber noch eindeutig nachweisbar. Die im Brenzcatechinteil unsymmetrisch substituierten Komplexe der Reihe **B**

Tabelle 2

Kinetische Parameter der Verbindungen A1–A4

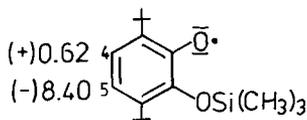
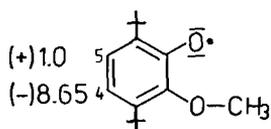
Verbindung	Lösungsmittel	E_a (kcal/mol)	$\log k_0$	r	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (Cl/mol)	k_{293} (MHz)
A1	n-Pentan	3.57	13.3	0.9951	3.3	1.8	45912
A2	n-Pentan	5.30	12.41	0.9944	4.87	-3.1	266
	Toluol	5.27	12.0	0.9920	4.80	-5.2	118
A3	Toluol	7.72	11.4	0.9970	7.0	-8.8	0.5
A4	Toluol	9.5	12.9	0.9977	8.8	-1.8	0.73

zeigen – wie bereits früher von uns beschrieben [1] – zwei unterschiedliche Protonenkopplungen mit unterschiedlichen Vorzeichen [2], wie bei **B1** exemplarisch nachgewiesen wurde. Bei den Komplexen **B2** und **B3** konnten bei tiefen Temperaturen mit Hilfe der ENDOR-Spektroskopie zwei unterschiedliche paramagnetische Spezies mit jeweils einer grossen und kleinen Protonenkopplung nachgewiesen werden.

Diskussion

Die in Tabelle 2 angegebenen Daten zeigen, dass die untersuchten Systeme A durch ein Gleichgewicht zweier energetisch entarteter paramagnetischer Spezies beschrieben werden können. Für die Entscheidung, ob dieser Prozess als Stannotropie (Formelgleichung 1) oder als Permutationsisomerisierung (Formelgleichung 2) zu interpretieren ist, lassen sich einerseits die kinetischen Daten und andererseits die Tieftemperaturspektren heranziehen. Beim Übergang von den acyclischen Verbindungen zu den Stannolderivaten wird beim Vergleich von **1** mit **2** eine deutliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, während bei den Chlorderivaten offenbar das Cl-Atom die Reaktion wesentlich verzögert und die strukturellen Unterschiede nur sehr abgeschwächt zu beobachten sind. Diese Ergebnisse, die wegen der bei **1** und **2** bzw. **3** und **4** gleichen Koordinationssphäre des Zinnatoms nicht auf elektronische Einflüsse zurückgeführt werden können, sprechen für eine sterische Behinderung des Übergangszustandes in den Stannolsystemen **2** und **3**, die mit einer einfachen Wanderung des zinnorganischen Restes nicht zu erklären ist. Der Lösungsmiteleinfluss auf die kinetischen Parameter ist nach Prokofyev et al. [5] gering, auch dieses Ergebnis ist mit der Annahme von tetrakoordinierten Gleichgewichtspartnern schwer zu verstehen. Darüber hinaus haben Strukturuntersuchungen an diamagnetischen [9] und an paramagnetischen Zinnverbindungen gezeigt, dass Pentakoordination bevorzugt ist [3,10].

Bei tiefen Temperaturen zeigen die Systeme **A2** und **A3** Protonenkopplungen von ca. -4.8 und -2.6 G. Wenn die Gleichgewichtspartner im Sinne einer Stannotropie (Gl. 1) Aroxylstrukturen zugeordnet werden, sind diese Werte mit 2-Methoxy-3,6-di-*t*-butylphenoxy [11,12] bzw. 2-Trimethylsilylox-3,6-di-*t*-butylphenoxy [12] zu vergleichen. Der Austausch von Zinn gegen Kohlenstoff bzw. Silicium dürfte ohne grossen Einfluss auf die Spindichteverteilung der Aroxyle bleiben, weil in diesen Fällen keine π - π -Delokalisation möglich ist.



Die durch EPR-Untersuchungen ermittelten Beträge der Kopplungsparameter sind an den Formelbildern angegeben. Die Vorzeichen wurden experimentell von den Autoren nicht bestimmt.

Wenn jedoch diese Strukturen als Gleichgewichtspartner in Frage kommen sollen, so muss für die Position 4 eine negative und für Position 5 eine positive Kopplung angenommen werden, um die bei hohen Temperaturen beobachteten Mittelwerte von ca. -3.7 G verifizieren zu können. Negative Spindichten in *meta*-Position zum Sauerstoff sind für Aroxylsysteme nicht ungewöhnlich. Allerdings weichen damit diese Kopplungskonstanten von unseren Messwerten von ca. -4.7 und -2.7 G so weit ab, dass Aroxylstrukturen als Tieftemperaturkonfigurationen auszuschließen sind. Somit muss das Brenzcatechinsystem als zweizähliger Ligand das Zinnatom chelieren. Da durch frühere Untersuchungen nachgewiesen werden konnte, dass in den paramagnetischen Komplexen [3] am Zinn sich drei weitere Liganden befinden, ist somit das Zentralatom mit trigonal-bipyramidaler Umgebung [3] fünffach koordiniert. Mit dieser Interpretation befinden sich auch die an den unsymmetrisch substituierten Komplexen der Reihe **B** aufgefundenen Ergebnisse in Einklang. Bei hohen Temperaturen werden zwei Protonenkopplungen $a(\text{H}(4))$ und $a(\text{H}(6))$ beobachtet. Während $a(\text{H}(6))$ bei **A** nicht zu beobachten war und damit keine Erwartungswerte vorliegen, muss $a(\text{H}(4))$, wie bei den Systemen **A**, zwischen den bei tiefen Temperaturen ermittelten Eckwerten liegen. Allerdings sind bei **B** die beiden im Gleichgewicht stehenden Konfigurationen nicht mehr entartet, so dass das Konzentrationsverhältnis ungleich 1 ist. Die experimentell ermittelten Daten (vgl. Tab. 1) bestätigen diese Annahme. Offenbar hat in allen untersuchten

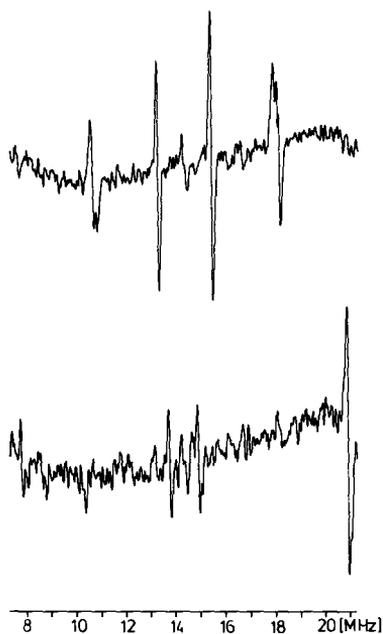


Fig. 1. ENDOR-Spektren der Tieftemperatur-Konfigurationen von **B3** bei 253 K (oben I, unten II, entsprechend der Sättigung konfigurationsspezifischer EPR-Linien) MW power 20 mW, RF power 5 d B 500 W, RF modulation 60 kHz 30 Scans.

Fällen die Komponente, die durch $a(\text{H}) \approx 2$ repräsentiert wird, die grössere Konzentration. Wenn die Ergebnisse der Strukturanalyse an einer analogen Verbindung [3] übertragen werden können, ist dies die Struktur I in Gl. 2.

Die Interpretation der EPR-Spektren wird für die Verbindungen **B2** und **B3** dadurch gestützt, dass bei tiefen Temperaturen durch ENDOR-Untersuchungen tatsächlich zwei Radikale nebeneinander nachgewiesen werden konnten (vgl. Fig. 1 sowie die entsprechenden Kopplungen in Tab. 1), denen wir die Strukturen I bzw. II in Gl. 2 zuordnen. Auch aufgrund dieser Daten sind Aroxylstrukturen äusserst unwahrscheinlich. Für das Aroxyl I sind entsprechend den Wasserstoffatomen in den *para*- und *ortho*-Positionen zwei grosse Kopplungen und für das Aroxyl II entsprechend den Wasserstoffatomen in den *meta*-Positionen zwei kleine Kopplungen zu erwarten. Die experimentellen Daten entsprechen diesen Erwartungswerten nicht und bestätigen somit die von uns getroffene Interpretation.

Experimenteller Teil

Die EPR- und ENDOR-Untersuchungen wurden wie anderer Stelle beschrieben durchgeführt [4,13].

9-Chlor-9-p-tolyl-dibenzostannol

3 g (6.62 mmol) 9,9-Di-*p*-tolyl-dibenzostannol [14] werden unter N_2 in 80 ml trockenem Toluol gelöst und mit 2.2 ml HCl-gesättigtem, absol. Ether versetzt. Nach viertägigem Stehenlassen wird das Lösungsmittel abgezogen und man erhält als Rohprodukt ein hellbraunes Öl, aus dem nach Zugabe weniger ml Methanol ein feiner farbloser Niederschlag ausfällt. Das Rohprodukt wird noch mehrere Male mit absol. Methanol gewaschen und anschliessend unter Vakuum bei ca. 130°C getrocknet. Die dargestellte Verbindung enthält 1 Mol Kristallmethanol. Dies wurde bei der Berechnung der Elementaranalyse berücksichtigt.

Fp. $187\text{--}190^\circ\text{C}$. Ausbeute 1.1 g (41.8%). Gef.: C, 56.25; H, 4.70; Cl, 8.38; Sn, 28.02; $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClOSn}$ MG 429.56 massenspektroskopisch gef. 399. ber.: C, 55.92; H, 4.46; Cl, 8.27; Sn, 27.63%.

9-Hydroxy-9-p-tolyl-dibenzostannol

0.4 g (1.0 mmol) 9-Chlor-9-*p*-tolyl-dibenzostannol werden mit 24 ml gesättigter ethanolischer KOH eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Dann wird in 120 ml Wasser eingefiltriert, worauf sich sofort ein feiner farbloser Niederschlag bildet, der nach ca. einstündigem Stehenlassen durch zweimaliges Ausschütteln in Ether aufgenommen wird. Die Etherphase wird mit Wasser gewaschen, abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Ether wird abdestilliert und das Rohprodukt nacheinander aus Ether und Toluol umkristallisiert. Die so dargestellte Verbindung liegt nach H_2O -Abspaltung als Bis(triorgano-zinn)-oxid vor. Ausserdem enthält sie pro Molekül zwei Kristalltoluole. Beides wurde bei der Berechnung der Elementaranalyse berücksichtigt.

Fp. 161°C . Ausbeute 0.2 g (52.8%). Gef.: C, 67.49; H, 5.13; Sn, 25.68; $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{OSn}_2$ MG 924.34. ber.: C, 67.57; H, 5.02; Sn 25.50%. massenspektroskopische Untersuchungen waren bei dieser Substanz nicht möglich.

Dank

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Untersuchungen unterstützt. Wir danken beiden Institutionen für ihre Hilfe.

Literatur

- 1 H.B. Stegmann, W. Uber und K. Scheffler, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 2697.
- 2 H.B. Stegmann, K. Scheffler, U. Weber und P. Schuler, *J. Magn. Reson.*, 54 (1983) 521.
- 3 Th. Butters, K. Scheffler, H.B. Stegmann, U. Weber und W. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 351.
- 4 H.B. Stegmann, R. Schrade, H. Saur, P. Schuler und K. Scheffler, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 197.
- 5 A.I. Prokofyev, S.I. Pombrik, Z.K. Kasymbekova, N.N. Bubnov, S.P. Solodovnikov, D.N. Kravtsov und M.I. Kabachnik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 3 (1982) 540.
- 6 A.G. Davies und J.A.A. Hawari, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 53.
- 7 Z.K. Kasymbekova, A.I. Prokofyev, A.A. Khodak, N.N. Bubnov, S.P. Solodovnikov und M.I. Kabachnik, *Sov. J. Chem. Phys.*, 2 (1985) 672.
- 8 V. Fischer, W. Bühler und K. Scheffler, *Z. Naturforsch. A*, 38 (1983) 570.
- 9 R.C. Poller, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 321.
- 10 W. Uber, H.B. Stegmann, K. Scheffler und J. Strähle, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 355.
- 11 T.I. Prokofyeva, A.I. Prokofyev, V.B. Volyeva, V.V. Ershov und M.I. Kabachnik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 6 (1985) 1324.
- 12 A.I. Prokofyev, T.I. Prokofyeva, N.N. Bubnov, S.P. Solodovnikov, I.S. Belostotskaya, V.V. Ershov und M.I. Kabachnik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 239 (1978) 1367.
- 13 H.B. Stegmann, K. Stolze und K. Scheffler, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 776.
- 14 R. Gelius, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1759.