

ZUR SYNTHESE UND STRUKTUR VON PENTACARBONYLMETALL(0)-KOMPLEXEN INTRAMOLEKULAR BASENSTABILISIERTER ZINN(II)-VERBINDUNGEN

A. ZSCHUNKE*

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, Hessische Str. 1-2, Berlin (D.D.R.)

M. SCHEER, M. VÖLTZKE, K. JURKSCHAT und A. TZSCHACH

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 4020 Halle/S., Weinbergweg 16 (D.D.R.)

(Eingegangen den 23. Dezember 1985)

Summary

The synthesis and structure of pentacarbonylmetal(0) complexes of the types $(\text{CO})_5\text{MSn}(\text{XCH}_2\text{CH}_2)_2\text{E}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{O}, \text{S}$; $\text{E} = \text{NR}, \text{PPh}, \text{O}, \text{S}$) and $(\text{CO})_5\text{WSn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{E} \cdot \text{py}$ ($\text{E} = \text{NMe}, \text{O}, \text{S}$) are reported.

^{119}Sn and ^{13}C NMR studies show the compounds with $\text{X} = \text{O}$ and $\text{E} = \text{NR}$ to be dimeric whereas the derivatives with $\text{X} = \text{S}$ have been found to be monomeric. The π -acceptor behaviour of the ligands $\text{Sn}(\text{XCH}_2\text{CH}_2)_2\text{E}$ is comparable to that of the phosphanes. The barriers to internal rotations about the nitrogen-carbon bonds have been determined for the NBu^t derivatives.

Zusammenfassung

Es wird über die Synthese und Struktur von Pentacarbonylmetall(0)-Komplexen der Typen $(\text{CO})_5\text{MSn}(\text{XCH}_2\text{CH}_2)_2\text{E}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{O}, \text{S}$; $\text{E} = \text{NR}, \text{PPh}, \text{O}, \text{S}$) und $(\text{CO})_5\text{WSn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{E} \cdot \text{Py}$ ($\text{E} = \text{NMe}, \text{O}, \text{S}$) berichtet. ^{119}Sn - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen zeigen, dass die Verbindungen mit $\text{X} = \text{O}$ und $\text{E} = \text{NR}$ als Dimere vorliegen, während die Derivative mit $\text{X} = \text{S}$ monomer gebaut sind. Das π -Akzeptorverhalten der Liganden $\text{Sn}(\text{XCH}_2\text{CH}_2)_2\text{E}$ ist dem der Phosphane vergleichbar. Für die NBu^t -Derivative werden die Rotationsbarrieren um die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung bestimmt.

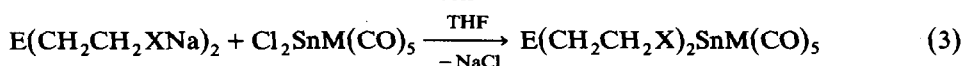
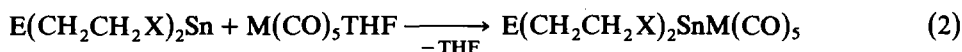
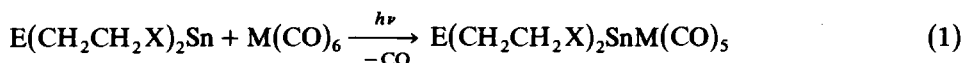
Einleitung

In den 5-(*N*-alkyl)aza-2,8-diöxa-1-stanna(II)bicyclooctanen $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}$ wird die Lewis-Acidität des Zinnatoms sowohl durch die intramolekulare

Zinn–Stickstoff–Wechselwirkung als auch durch eine Dimerisation über intermolekulare Sauerstoffbrücken abgesättigt. Das Zinnatom erreicht dadurch eine ψ -trigonal-bipyramidale Koordination [1]. Für die 5-(*N*-alkyl)aza-2,8-dithia-1-stanna(II)bicyclooctane $\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}$ dominieren dagegen in Lösung bei Raumtemperatur monomere Spezies. Erst Temperaturniedrigung liefert Hinweise für eine Dimerisation, die für den Festzustand auch röntgenstrukturanalytisch bestätigt wurde [2,3]. Auf Grund ihres Stannylcharakters sind diese Verbindungen aber auch in der Lage, als σ -Donatoren stabile Pentacarbonylmetall(0)-Komplexe zu bilden. Strukturuntersuchungen an $(\text{CO})_5\text{CrSn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NBu}^t$ zeigen, dass im Vergleich mit dem freien Liganden die Komplexierung zu einer Verkürzung der intramolekularen Sn–N-Bindung und gleichzeitig zur Aufhebung der intermolekularen Sn–S-Wechselwirkung führt [4]. In diesem Zusammenhang war es von Interesse, welche strukturellen Konsequenzen die Komplexierung für die sauerstoffhaltigen Derivate zur Folge hat. Ferner sollten systematische Studien Aussagen zur π -Akzeptorstärke der Stanna(II)bicyclooctane $\text{Sn}(\text{XCH}_2\text{CH}_2)_2\text{E}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}; \text{E} = \text{NR}, \text{PPh}, \text{O}, \text{S}$) liefern. Aus systematischen Gründen werden die bereits an anderer Stelle beschriebenen Verbindungen 7 und 8 [4,5] in die nachfolgenden Betrachtungen einbezogen.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Darstellung der Pentacarbonylmetall(0)-Komplexe kommen drei verschiedene Syntheseverfahren zur Anwendung (Gl. 1–3).

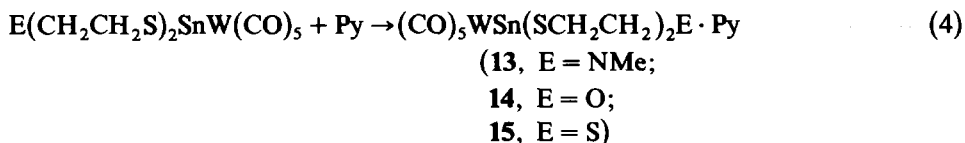


| Nr. | E | X | M | Nr. | E | X | M |
|-----|------------------|---|----|-----|------------------|---|----|
| 1 | NMe | O | Cr | 2 | NBu ^t | O | Cr |
| 3 | NMe | O | Mo | 4 | NBu ^t | O | Mo |
| 5 | NMe | O | W | 6 | NBu ^t | O | W |
| 7 | NBu ^t | S | Cr | 8 | PPh | S | Cr |
| 9 | NMe | S | W | 10 | NBu ^t | S | W |
| 11 | O | S | W | 12 | S | S | W |

1–8 und 10 sind durch die Reaktion des entsprechenden Stanna(II)bicyclooctans mit Metallhexacarbonyl nach Gl. 1 (Methode A) bzw. durch Substitution des THF im Pentacarbonylmetall(0)-THF-Komplex gemäss Gl. 2 (Methode B) in guten Ausbeuten zugänglich. Voraussetzung zur Durchführung der Reaktion nach Methode A ist die gute Löslichkeit der Ausgangskomponenten in Benzol, da der gebildete Komplex teilweise aus der Reaktionsmischung ausfällt. Zur Synthese von Pentacarbonylmetall(0)-Komplexen schwerer löslicher Stanna(II)bicyclooctane eignet sich besonders Methode C (Gl. 3). Nach dieser Variante sind 9, 11 und 12 günstig zu erhalten.

1–12 sind farblose bzw. gelbe kristalline Substanzen, die sich ohne zu schmelzen zersetzen. Sie zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Stanna(II)bicyclooctanen eine ausserordentlich hohe Luft- und Hydrolysebeständigkeit.

Während sich 1–8 und 10 aus Donorlösungsmitteln wie Pyridin unverändert zurückgewinnen lassen, werden im Falle von 9, 11 und 12 nach Gl. 4 stabile 1:1-Addukte mit Pyridin erhalten.



13–15 sind farbige kristalline Verbindungen, die sich ohne zu schmelzen zersetzen. Sie zeigen ebenfalls eine hohe Luft- und Hydrolysebeständigkeit und sind verglichen mit den pyridinfreien Komplexen 9, 11 und 12 besser in organischen Lösungsmitteln löslich.

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren der Verbindungen 1–15 (Tab. 1–4) erlauben eine Beschreibung der Molekülstruktur in Lösung, insbesondere im Hinblick auf die molekulare Beweglichkeit und die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen. Für 1–6 zeigen osmometrische bzw. kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen (Tab. 8), dass diese Verbindungen in Lösung dimer vorliegen (Fig. 1).

Monomere Spezies konnten NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Während die ^1H -NMR-Spektren wegen der Überlappung zweier ABXY-Systeme sehr komplex sind, lässt sich die dimere Struktur an den ^{13}C -NMR-Spektren leicht erkennen. Bei Raumtemperatur erscheinen für die OCH_2 - und NCH_2 -Gruppen jeweils zwei Signale gleicher Intensität (Tab. 1, Fig. 2).

Auf Grund von Zersetzungserscheinungen der Verbindungen in hochsiedenden Lösungsmitteln konnten im Gegensatz zu den freien Liganden $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}$ [1] keine Koaleszenzphänomene für die OCH_2 -bzw. NCH_2 -Kohlenstoffsignale

TABELLE 1

 ^{13}C -NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ (ppm)) VON 1–15 (in CDCl_3 bei T 302 K)

| Verbindung | $\delta(\text{OCH}_2)$ bzw. $\delta(\text{SCH}_2)$ | $\delta(\text{NCH}_2)$ | $\delta(\text{tert. C})$ | $\delta(\text{Me})$ | $\delta(\text{CO}_{cis})$ | $\delta(\text{CO}_{trans})$ |
|----------------|--|------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 1 | 58.6/61.4 | 56.2/58.0 | | 42.3 | 218.3 | 223.8 |
| 2 | 61.6/63.9 | 51.3/53.7 | 60.3 | 27.8 | 217.8 | 223.6 |
| 3 | 58.5/61.6 | 56.1/57.4 | | 42.3 | 206.9 | |
| 4 | 61.1/64.0 | 51.4/53.7 | 60.3 | 27.8 | 206.6 | 211.0 |
| 5 | 58.3/61.5 | 55.9/57.5 | | 42.5 | 196.8 | |
| 6 | 61.1/63.9 | 51.1/53.7 | 60.4 | 27.9 | 197.4 | 198.6 |
| 7 | 32.5 | 58.7 | 64.0 | 29.1 | 217.5 | 221.0 |
| 8 ^a | 29.3 | 32.8 | | | 218.8 | 225.5 |
| 9 | 28.5 | 62.6 | | 46.3 | 197.8 | 200.5 |
| 10 | 32.8 | 58.7 | 64.2 | 29.3 | 197.4 | 200.3 |
| 11 | 29.7 | 72.9 | | | 197.2 | 199.8 |
| 12 | 31.5 | 42.1 | | | 197.2 | 198.5 |
| 13 | 26.7 | 60.5 | | 45.2 | 199.0 | 200.6 |
| 14 | 28.4 | 73.2 | | | 198.4 | 200.9 |
| 15 | 29.5 | 41.8 | | | 198.5 | 200.9 |

^a In CD_2Cl_2 .

TABELLE 2
 ^{15}N - UND ^{119}Sn -NMR-DATEN (δ (ppm)) VON 1–15 (in CDCl_3 bei T 302 K) (J (Hz))

| Verbindung | $\delta(^{119}\text{Sn})$ | $\delta(^{15}\text{N})$ | $J(^{119}\text{Sn}-^{15}\text{N})$ | $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}(\text{Me}))$ | $J(^{119}\text{Sn}-^{183}\text{W})$ | $^2J(^{117}\text{Sn}-\text{O}-^{119}\text{Sn})$ |
|----------------|--|-------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------------|---|
| 1 ^a | -27.0 | -340.3 | 173.3 | 15.0 | | |
| 2 ^b | -51.4 | | | | | 284.0 |
| 3 | -88.3 | -345.7 | 167.8 | 16.0 | | |
| 4 | -121.9 | | | | | 264.0 |
| 5 | -208.2 | -346.3 | 161.1 | 17.0 | 1483.2 | 226.0 |
| 6 | -248.6 | | | | 1535.6 | 227.0 |
| 7 | 622.8 | | | | | |
| 8 | 264.2 ^c 104.4 ^{d,e} | | | | | |
| 9 | 252.8 43.6 ^d | | | 18.8 | 1300.0 ^d | |
| 10 | 380.2 196.3 ^d | | | | 1196.0 1285.5 ^d | |
| 11 | 58.3 71.5 ^d | | | | 1259.8 ^d | |
| 12 | 39.5 ^d | | | | | |
| 13 | 73.0 | | | 13.0 | 1304.0 | |
| 14 | 69.6 | | | | 1313.9 | |
| 15 | 39.8 | | | | 1262.0 | |

^a $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}(\text{CO}_{cis}))$ 143.8 Hz. ^b $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}(\text{CO}_{cis}))$ 122.5 Hz. ^c In CD_2Cl_2 , Dublett, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ 1137 Hz. ^d In Pyridin. ^e Dublett, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ 1222 Hz.

nachgewiesen werden. Die Komplexierung führt also bei 1–6 zu einer Verstärkung der Autoassoziation. Für eine gewisse Stabilität des zentralen viergliedrigen Sn_2O_2 -Ringes sprechen auch die aus den ^{119}Sn -NMR-Spektren bestimmbareren 2J ($^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn}$)-Kopplungskonstanten (Tab. 2) [6–11]. In den freien Liganden sind auch bei -80°C keine derartigen Kopplungen nachweisbar [1].

TABELLE 3

^1H -NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ (ppm)) VON 2, 4, 6, 7 UND 10 BEI ZWEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN (in CD_2Cl_2)

| Verbindung | T (K) | $\delta(\text{OCH}_2)$ | $\delta(\text{NCH}_2)$ | $\delta(\text{CH}_3)$ |
|------------|---------|-------------------------------------|------------------------|-----------------------|
| 2 | 299 | 3.9–4.4 | 2.4–3.2 | 1.37 |
| | 183 | 3.8–4.3 | 2.4–3.2 | 1.50 1.42 1.23 |
| 4 | 299 | 3.9–4.3 | 2.4–3.2 | 1.39 |
| | 193 | 3.9–4.2 | 2.4–3.2 | 1.53 1.43 1.22 |
| 6 | 299 | 3.9–4.4 | 2.4–3.2 | 1.38 |
| | 183 | 3.7–4.3 | 2.4–3.2 | 1.55 1.43 1.22 |
| 7 | | $\delta(\text{SCH}_2/\text{NCH}_2)$ | | |
| | 299 | 3.0–3.6 | | 1.54 |
| | 223 | 3.0–3.6 | | 1.68 1.33 |
| 10 | 301 | 2.9–3.5 | | 1.58 |
| | 193 | 2.9–3.5 | | 1.72 1.33 |

TABELLE 4

^{13}C -NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ (ppm)) DER *t*-BUTYLGRUPPEN IN 2, 4, 6, 7 UND 10 BEI ZWEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN

| Verbindung | T (K) | δ (tert. C) | δ (Me) |
|------------|---------|--------------------|----------------|
| 2 | 303 | 60.8 | 28.1 |
| | 188 | 61.2 | 30.5 29.8 22.8 |
| 4 | 301 | 60.8 | 28.1 |
| | 183 | 60.0 | 29.6 25.8 22.1 |
| 6 | 300 | 60.9 | 28.2 |
| | 193 | 60.0 | 30.1 29.5 22.8 |
| 7 | 301 | 64.0 | 29.1 |
| | 193 | 64.3 | 30.9 23.2 |
| 10 | 303 | 64.8 | 29.6 |
| | 233 | 64.7 | 31.3 23.9 |

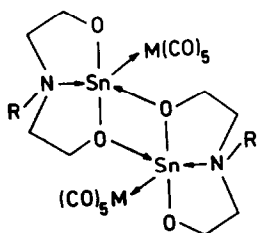
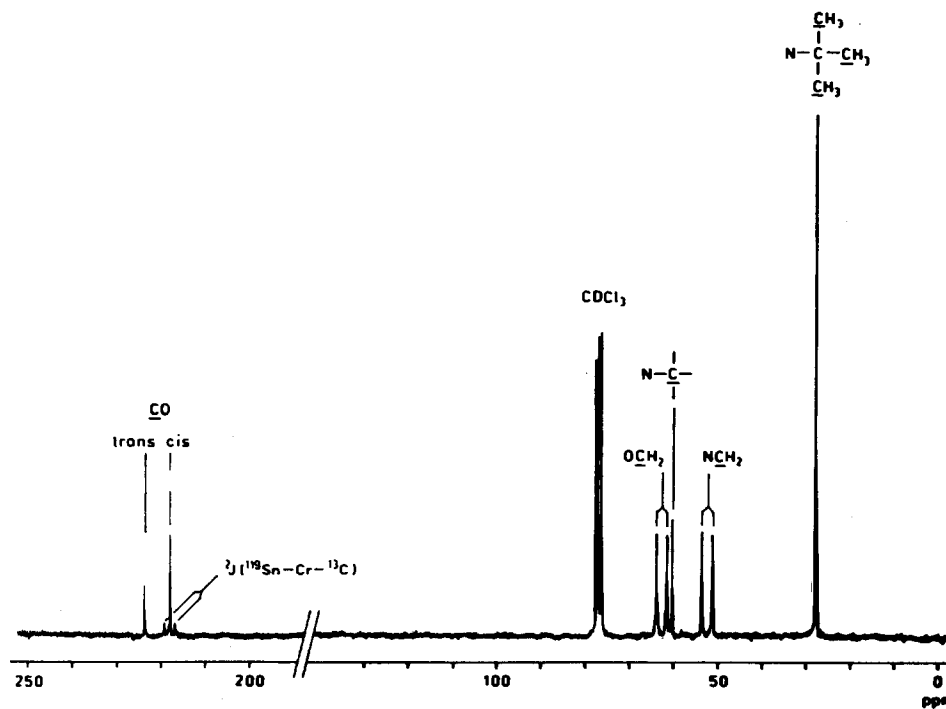


Fig. 1. Dimere Struktur von 1–6.

Fig. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum von $(\text{CO})_5\text{CrSn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NBu}^t$ in CDCl_3 bei T 28°C.

Das Auftreten nur eines Signals in den ^{13}C -NMR-Spektren für das tertiäre C-Atom dokumentiert das Vorliegen eines einheitlichen Stereoisomers, wahrscheinlich mit *trans*-Stellung der Alkylreste am Stickstoff. Diastereomere konnten bei den Dimeren 1–6 in keinem Fall nachgewiesen werden. Die schwefelhaltigen Verbindungen 7–12 liegen dagegen in Lösung und im Festzustand monomer vor (Tab. 8) [4].

Verglichen mit den unkomplexierten Verbindungen zeigen 1–12 eine drastische Tieffeldverschiebung in den ^{119}Sn -NMR-Spektren. Dieses Verhalten steht mit der erwarteten Beeinflussung des paramagnetischen Terms am Zinn infolge der Ausbildung einer σ -Donor/ π -Akzeptor-Bindung zum Übergangsmetall im Einklang [12]. Es lassen sich folgenden Sequenzen erkennen:

$$\Delta\delta(\text{Sn-Cr}) > \Delta\delta(\text{Sn-Mo}) > \Delta\delta(\text{Sn-W})$$

$$\Delta\delta(\text{SnS}_2) \gg \Delta\delta(\text{SnO}_2)$$

$$\Delta\delta(\text{NBu}^t) < \Delta\delta(\text{NMe})$$

Offensichtlich ist der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest am wenigsten zu einer π -Rückbindung befähigt und ruft allein durch die σ -Akzeptorwirkung und der damit verbundenen Schrumpfung der *p*- und *d*-Orbitale am Zinn [13] eine Tieffeldverschiebung hervor. Aus den ^{119}Sn -NMR-chemischen Verschiebungen ist zu erkennen, dass sich die Komplexe 13–15 (Fig. 3) bereits beim Lösen der Verbindungen 9, 11 und 12 in pyridinhaltigen Lösungsmitteln bilden. Auch 8 und 10 formen in Lösung Pyridinaddukte, die jedoch in Substanz nicht isolierbar sind. Das spektroskopische Verhalten des Metallcarbonylrestes erlaubt ebenfalls Rückschlüsse auf die Ligandeneigenschaften der Verbindungen $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}$ und $\text{E}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}$, insbesondere im Hinblick auf das π -Akzeptor/ σ -Donor-Verhalten. Hierzu werden die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen und die IR-Valenzschwingungen der CO-Gruppen herangezogen [14]. Die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der Carbonylgruppen (Tab. 1) lassen sich in die für die Metalle Cr, Mo und W typischen Bereiche einteilen, die sich nicht überlappen: $\delta(\text{Cr-CO}) > \delta(\text{Mo-CO}) > \delta(\text{W-CO})$.

Innerhalb der Verschiebungsbereiche kann zwischen *cis*- und *trans*-ständigen CO-Gruppen unterschieden werden ($\delta(\text{trans CO}) > \delta(\text{cis CO})$). Die Verschiebungsdifferenz ($\delta(\text{trans CO}) - \delta(\text{cis CO})$) sinkt in der Reihenfolge Cr, Mo, W. Ein analoges Verhalten gilt auch für die Pentacarbonyl-Komplexe des Cr, Mo und W mit Carben-, Phosphan- und Phosphit-Liganden [15–17]. Ein Vergleich zeigt, dass die Liganden $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}$ und $\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{E}$ ähnliche π -Akzeptor/ σ -Donor-Eigenschaften besitzen wie die Phosphane, während eine zusätzliche Koordination von Pyridin am Zinn in 13–15 zur Erniedrigung der π -Akzeptorfähigkeit gegenüber dem Übergangsmetall führt.

Aus den Wellenzahlen der Valenzschwingungsbanden der Carbonylgruppen wurden unter Annahme einer C_{4v} -Geometrie die Kraftkonstanten k_1 (*trans*-ständige

(Fortsetzung s.S. 333)

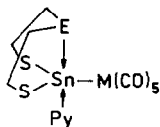


Fig. 3. Struktur der pyridinhaltigen Komplexe 13–15.

TABELLE 5

AKTIVIERUNGSPARAMETER FÜR DIE ROTATION DER *t*-BUTYLGRUPPE (in CD_2Cl_2) AUS DER $^1\text{H-NMR-LINIENFORM}$

| Verbindung | $\Delta\nu$ (Hz) | T_c (K) | $\Delta G_{T_c}^*$ (kJ mol^{-1}) |
|--|---------------------|-----------|---|
| 2 | 53.8 15.8 | 210 | 42.5 |
| 4 | 63.1 19.5 | 205 | 43.1 |
| 6 | 66.3 24.2 | 207 | 42.9 |
| 7 | 69.6 | 270 | 55.0 |
| 10 | 67.0 | 280 | 57.3 |
| [<i>t</i> -BuN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Sn] ₂ | 427.8 ^a | 223 | 41.4 |
| <i>t</i> -BuN(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn | 70.3 | 235 | 47.7 |

^a Aus $^{13}\text{C-NMR}$.

TABELLE 6

$^{13}\text{C-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN}$ (δ (ppm)) DES PYRIDIN-RESTES (in CDCl_3 bei T 301 K)

| Verbindung | α | β | γ |
|------------|----------|---------|----------|
| Pyridin | 149.8 | 123.6 | 135.7 |
| 13 | 147.9 | 124.6 | 138.3 |
| 14 | 147.2 | 125.8 | 140.4 |
| 15 | 147.3 | 126.0 | 139.5 |

TABELLE 7

CARBONYLBANDEN ν (cm^{-1}) UND KRAFTKONSTANTEN k ($\times 10^2 \text{ nm}^{-1}$) DER VERBINDUNGEN 1-15

| Verbindung | $A_1^{(2)}$ | B_1 | $A_1^{(1)}$ | E | k_1 | k_2 | k_i |
|------------|-------------------|-------------------|-------------|-------------------|-------|-------|-------|
| 1 | 2056 | 1986 | 1945 | 1945 | 15.57 | 15.93 | 0.33 |
| 2 | 2069 | 1982 | 1957 | 1940 | 15.75 | 15.86 | 0.33 |
| 3 | 2069 | 1998 | 1954 | 1954 | 15.73 | 16.12 | 0.35 |
| 4 | 2077 | 1995 | 1971 | 1956 | 15.95 | 16.07 | 0.31 |
| 5 | 2068 | 1989 | 1945 | 1945 | 15.56 | 15.98 | 0.35 |
| 6 | 2068 | 1982 | 1958 | 1941 | 15.75 | 15.86 | 0.32 |
| 7 | 2050 | 1972 | 1948 | 1930 | 15.66 | 15.70 | 0.33 |
| 8 | 2050 | 1980 | | 1925 | 15.25 | 15.83 | 0.35 |
| 9 | 2060 | | 1954 | | 15.70 | | 0.32 |
| | 2067 ^a | 1981 ^a | | 1937 ^a | 15.40 | 15.85 | 0.35 |
| 10 | 2062 | 1974 | 1948 | 1930 | 15.65 | 15.74 | 0.35 |
| | 2064 ^a | 1981 ^a | | 1942 ^a | 15.45 | 15.85 | 0.31 |
| 11 | 2067 | 1988 | | 1944 | 15.55 | 15.96 | 0.35 |
| 12 | 2065 | 1970 | 1954 | 1934 | 15.61 | 15.67 | 0.28 |
| 13 | 2059 | 1963 | 1936 | 1922 | 15.37 | 15.56 | 0.32 |
| | 2064 ^a | 1971 ^a | | 1937 ^a | 15.30 | 15.69 | 0.28 |
| 14 | 2058 | 1977 | 1944 | 1932 | 15.58 | 15.78 | 0.35 |
| 15 | 2055 | 1970 | 1943 | 1925 | 15.58 | 15.67 | 0.35 |

^a In CHCl_3 -Lösung.

TABELLE 8
PHYSIKALISCHE DATEN UND ANALYSENWERTE FÜR DIE VERBINDUNGEN 1-6 UND 9-15

| Verbin- dung | Synthese- methode | Ausbeute (%) | Fp. (Zers.) (°C) | Farbe | Molmasse gef. (ber.) | Summenformel | Analyse (Gef. (ber.) (%)) | | |
|-----------------|----------------------|-----------------|---------------------|---------|--------------------------------|--|---------------------------|----------------|----------------|
| | | | | | | | C | H | N |
| 1 | C | 61 | 200 | grün | 1035.0 ^a (427.7) | C ₁₀ H ₁₁ NO ₇ SnCr | 28.57 (28.05) | 2.86 (2.57) | 3.37 (3.27) |
| 2 | C | 60 | 200 | grün | 1056.6 ^b (469.7) | C ₁₃ H ₁₇ NO ₇ SnCr | 33.41 (33.21) | 3.65 (3.61) | 2.91 (2.98) |
| 3 | B | 41 | 210 | farblos | (471.6) | C ₁₀ H ₁₁ NO ₇ SnMo | 24.83 (25.44) | 2.26 (2.33) | 3.04 (2.96) |
| 4 | A | 77 | 200 | farblos | (513.6) | C ₁₃ H ₁₇ NO ₇ SnMo | 30.12 (30.37) | 3.57 (3.31) | 2.75 (2.73) |
| 5 | A | 70 | 220 | farblos | 1107.0 ^a (559.6) | C ₁₀ H ₁₁ NO ₇ SnW | 20.90 (21.44) | 1.87 (1.96) | 2.41 (2.50) |
| 6 | A | 78 | 210 | farblos | (601.6) | C ₁₃ H ₁₇ NO ₇ SnW | (25.93) | (2.82) | (2.32) |
| 9 | C | 63 | 190 | gelb | 656.3 ^b (591.6) | C ₁₀ H ₁₁ NO ₅ S ₂ SnW | 20.40 (20.28) | 1.90 (2.86) | 2.36 (2.36) |
| 10 | A | 68 | 200 | gelb | 686.3 ^b (633.6) | C ₁₃ H ₁₇ NO ₅ S ₂ SnW | 24.91 (24.62) | 2.70 (2.68) | 2.11 (2.21) |
| 11 | C | 61 | 135 | gelb | (578.6) | C ₉ H ₈ O ₆ S ₂ SnW | 18.43 (18.67) | 1.31 (1.38) | |
| 12 | C | 55 | 150 | braun | (594.6) | C ₉ H ₈ O ₅ S ₃ SnW | 18.28 (18.16) | 1.37 (1.35) | |
| 13 | | 90 | 190 | gelb | (670.6) | C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₅ S ₂ SnW | 26.52 (26.86) | 2.30 (2.39) | 3.98 (4.18) |
| 14 | | 90 | 141 | ocker | 676.1 ^b (657.6) | C ₁₄ H ₁₃ NO ₆ S ₂ SnW | 26.03 (25.55) | 2.07 (1.98) | 2.11 (2.13) |
| 15 | | 90 | 114 | braun | 709.5 ^b (673.6) | C ₁₄ H ₁₃ NO ₅ S ₃ SnW | 25.34 (24.94) | 2.00 (1.93) | 2.10 (2.08) |

^a Osmometrisch in CHCl₃, ^b Kryoskopisch in C₆H₆.

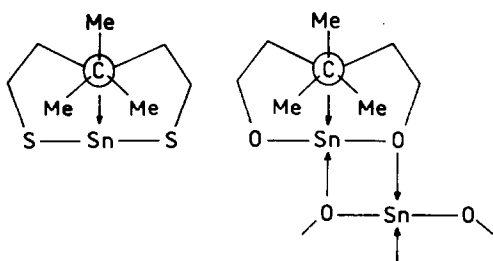


Fig. 4. Zwei- und Drei-Lagen-Austausch in den *t*-Butyl-substituierten Verbindungen 2, 4, 6, 7, und 10.

CO), k_2 (*cis*-ständige CO) und k_i (Wechselwirkungskonstante) nach dem Modell von Cotton–Kraihanzel [18] berechnet (Tab. 7). Auch hier zeigt sich, dass die untersuchten Stanna(II)bicyclooctane in ihrem π -Akzeptor/ σ -Donor-Verhalten den Phosphanen vergleichbar sind [8,19].

Die π -Akzeptorfähigkeit sinkt in der Reihenfolge $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR} > \text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{E} > \text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{E} \cdot \text{Py}$, die entsprechenden k_1 - und k_2 -Werte werden kleiner. Die Verbindungen 1, 3 und 5 haben gegenüber den Verbindungen 2, 4 und 6 kleinere k_1 - und grössere k_2 -Werte. Offensichtlich begünstigt der *t*-Butylrest am Stickstoff die π -Akzeptorfähigkeit des Stannylens.

Sowohl aus den ^1H - als auch den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen 2, 4, 6, 7 und 10 lässt sich eine Rotationsbehinderung der *t*-Butylgruppen nachweisen. Bei tiefer Temperatur spaltet das *t*-Butylsignal von 2, 4 und 6 jeweils in drei Signale gleicher Intensität auf (Tab. 4). Diese drei unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Methylgruppen des *t*-Butylrestes sind nur in den dimeren Molekülen möglich, während in den monomeren Verbindungen 7 und 10 aus Symmetriegründen nur zwei verschiedene chemische Verschiebungen auftreten (Fig. 4).

Eine Simulation der temperaturabhängigen Spektren von 2, 4 und 6 entsprechend einem Drei-Lagen-Fall [20] ergab die in Tab. 5 angegebenen freien Aktivierungsenthalpien. Für 7 und 10 wurden diese aus den nach [21] graphisch bestimmten τ -Werten berechnet.

Ein Vergleich mit den unkomplexierten Stanna(II)bicyclooctanen (Tab. 5) zeigt, dass scheinbar nur in den Dithia-Verbindungen 7 und 10 der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Rest einen merklichen Einfluss auf die Rotationsbehinderung der *t*-Butylgruppen ausübt. Es ist jedoch möglich, dass durch die sterische Hinderung in 2, 4 und 6 die Dimerisation beschleunigt ist und damit eine schnellere Rotation der *t*-Butylgruppen vorgetäuscht wird.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argon ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unmittelbar vor Verwendung destilliert. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer WP 200 der Firma Bruker bei 200.17 (^1H), 50.31 (^{13}C), 20.28 (^{15}N) und 74.64 MHz (^{119}Sn). Die IR-Messungen wurden mit einem Beckman IR-12 durchgeführt. Zur Molmassebestimmung diente ein Dampfdruckosmometer der Firma Knauer bzw. eine modifizierte Beckman-Apparatur (anaerobe Bedingungen).

Methode A. Äquimolare Mengen (4.5 mmol) des entsprechenden Metallhexacarbonyls und des Stanna(II)bicyclooctans werden in 200 ml Benzol gelöst und unter Magnetrühren so lang mit einer Hg-Mitteldrucktauchlampe bestrahlt (ca. 5 h), bis 100 ml CO im Gassammler aufgefangen sind. Die Lösung wird bis auf 100 ml eingengt, das Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Einzeldaten siehe Tabelle 8.

Methode B. 5.6 mmol des Metallhexacarbonyls werden in 200 ml THF mit einer Hg-Mitteldrucktauchlampe so lange bestrahlt (ca. 6 h), bis 125 ml CO im Gassammler aufgefangen sind. Die entstandene Lösung wird mit 5 mmol des entsprechenden Stanna(II)bicyclooctans versetzt. Es wird 3 h nachgerührt, bis zur Trockne eingengt und das unumgesetzte Metallhexacarbonyl im Vakuum bei 70°C absublimiert. Der Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert. Einzeldaten siehe Tabelle 8.

Methode C. Eine Lösung aus $M(CO)_5THF$ (beschrieben bei Methode B) in 200 ml THF wird mit 0.96 g (5 mmol) Zinn (II)-chlorid, gelöst in 100 ml THF versetzt. Diese Lösung wird während 3 h zu einer Suspension von 5 mmol des Na-Salzes der entsprechenden Liganden $E(CH_2CH_2XH)_2$ in 200 ml THF getropft. Es wird weitere 3 h nachgerührt, das NaCl abfiltriert und bis zur Trockne eingengt. Nach dem Absublimieren von unumgesetztem Metallhexacarbonyl wird aus Benzol umkristallisiert. Einzeldaten siehe Tabelle 8.

Darstellung der Pyridin-Addukte 13–15. 1.5 mmol des entsprechenden Pentacarbonylkomplexes werden in 5 ml Pyridin gelöst. Beim Einengen im Vakuum fällt ein farbiger Feststoff aus, der nach dem Abfiltrieren im Hochvakuum bei 30°C getrocknet wird. Einzeldaten siehe Tabelle 8.

Literatur

- 1 A. Zschunke, C. Mügge, A. Tzschach, M. Scheer und K. Jurkschat, *J. Cryst. Spec. Res.*, 13 (1983) 201.
- 2 A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Zschunke und C. Mügge, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 502 (1983) 158.
- 3 K. Jurkschat, M. Scheer, J. Meunier-Piret und M. van Meerssche, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 173.
- 4 A. Tzschach, K. Jurkschat, M. Scheer, J. Meunier-Piret und M. van Meerssche, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 165.
- 5 U. Baumeister, H. Hartung, K. Jurkschat und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 107.
- 6 W.I. Schirjajew und W.F. Mironow, *Usp. Chim.*, 52 (1983) 321.
- 7 T.N. Mitchell, A. Amamria, B. Fabisch, H.G. Kuivila, T.J. Karol und K. Swami, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 157.
- 8 W. Petz, *J. Organomet. Chem.*, 165 (1979) 199.
- 9 H. Puff, E. Friedrichs und F. Visel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 477 (1981) 50.
- 10 W. Biffar, T. Gasparis-Eberling, H. Nöth, W. Storch und B. Wrackmeyer, *J. Magn. Res.*, 44 (1981) 54.
- 11 T.P. Lockhart, W.F. Manders und F.E. Brinckman, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 153.
- 12 W.W. du Mont und H.-J. Kroth, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 700.
- 13 C.J. Jameson und H.S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 1714.
- 14 J.D. Cotton, P.J. Davison, D.E. Goldberg, M.F. Lappert und K.M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 893.
- 15 W. Buchner und W.A. Schenk, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 132.
- 16 P.S. Bratermann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1027.
- 17 G.M. Bodner, S.B. Kahl, K. Bork, B.N. Storhoff, J.E. Wuller und L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1071.
- 18 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 19 M.C. Böhm, R. Gleiter, J. Grobe und D. le Van, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 203.
- 20 J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, 1982, S. 19
- 21 H. Shanan-Atidi und K.M. Bar-Eli, *J. Chem. Phys.*, 74 (1970) 961.