

N-ALKYL-5,5-DIORGANODIPTYCHOXAZSTANNOLIDONE, INTRAMOLEKULAR PENTAKOORDINIERTE STANNYLESTER DER N-METHYLIMINODIESSIGSÄURE

A. TZSCHACH *, K. JURKSCHAT, A. ZSCHUNKE und C. MÜGGE

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle/Saale (D.D.R.)

(Eingegangen den 2. Januar 1980)

Summary

The reaction of dialkyltin oxides or dialkyltin dialkoxides with *N*-methyliminodiacetic acid in dimethylformamide/toluene gives the title compounds in 80–90% yields. The structure of these compounds was investigated by NMR, IR and mass spectroscopy. The temperature dependent ^1H and ^{13}C NMR spectra are interpreted by a dissociation–inversion mechanism.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von Dialkylzinnoxiden bzw. Dialkylzinndialkoxiden mit *N*-Methyliminodiessigsäure in DMF/Toluol werden die Titelverbindungen in 80–90-prozentiger Ausbeute erhalten. Die Struktur der Verbindungen wurde IR-, NMR- und massenspektroskopisch aufgeklärt. Die temperaturabhängigen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden mit einem Dissoziations–Inversions-Mechanismus erklärt.

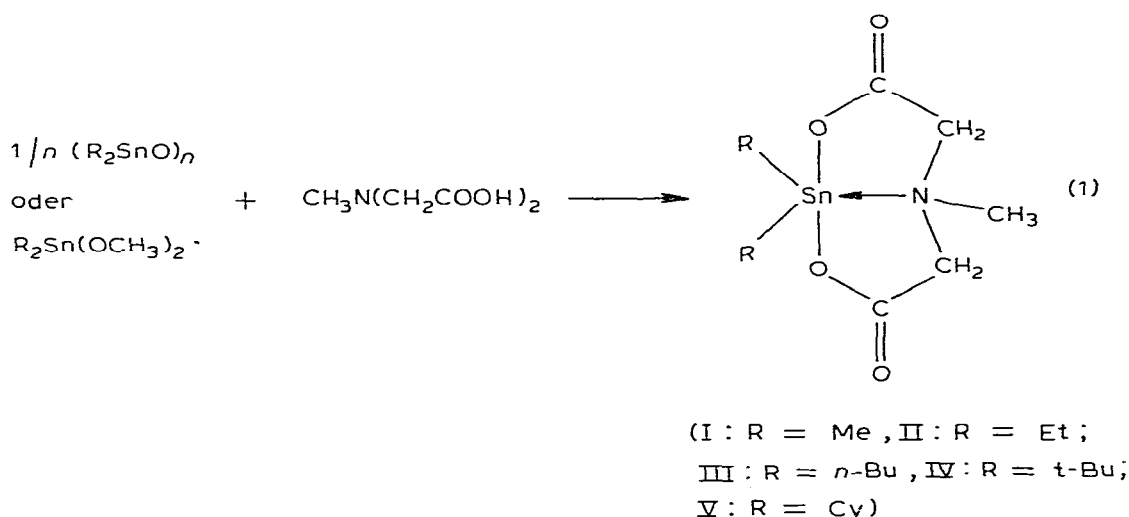
Einleitung

In früheren Mitteilungen berichteten wir über die Darstellung und Strukturuntersuchungen an Organozinnverbindungen des Typs $\text{R}_2\text{Sn}(\text{XCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) [1–4]. Durch die transannulare Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom und dem als Lewis-Säure wirkenden Zinnatom kommt es zur Ausbildung einer pentakoordinierten Struktur. Die Stärke der Wechselwirkung ist dabei von der Elektronegativität des Heteroatoms X abhängig. Durch die Darstellung der bisher nicht beschriebenen cyclischen Stannylderivate der *N*-Methyliminodiessigsäure werden die Untersuchungen an diesem allgemeinen Strukturtyp fortgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von Glycin mit Trimethyl- bzw. Tricyclohexylzinnhydroxid in DMF erhielten Zuckerman et al. die entsprechenden Stannylglycinate $R_3SnOCOCH_2NH_2$ [5,6]. Wie Röntgenstruktur und spektroskopische Untersuchungen zeigen, liegen diese Verbindungen als kettenförmige, über das Stickstoffatom verbrückte Polymere vor. Die einzelnen Zinnatome sind dabei pentakoordiniert. Für das Dimethylzinndiglycinat wurde dagegen eine polymere hexakoordinierte Struktur gefunden, die über Carboxylatobrücken realisiert wird [7].

Setzt man Dialkylzinnoxide (Methode A) oder Dialkylzinndialkoxide (Methode B) entsprechend Gl. 1 mit *N*-Methyliminodiessigsäure in DMF/Toluol um, so erhält man in sehr guten Ausbeuten die *N*-Methyl-5,5-diorganoditychoxazstannolidone (siehe Tabelle 1).



Die *N*-Methyl-5,5-diorganoditychoxazstannolidone (I–V) zeigen im Gegensatz zu den Diorganozinndicarboxylaten $R_2Sn(OCOR')_2$, die leicht unter Bildung von Stannoxanen des Typs $R_2(R'OCO)SnOSn(OCOR')R_2$ hydrolysiert werden [11], eine erstaunliche Beständigkeit gegenüber Wasser. So lassen sich die Verbindungen selbst aus kochender wässriger Lösung unverändert zurückgewinnen, was zweifelsohne auf eine Valenzabsättigung am Zinnatom zurückzuführen ist.

Eine ähnliche, wenn auch schwächere Stabilitätserhöhung gegenüber Wasser zeigen die Ditychoxazstannolidine und 1-Organostannatrane im Vergleich mit den Dialkylzinndialkoxiden bzw. Alkylzinntrialkoxiden [1,8,12].

Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen belegen den monomeren Bau der Verbindungen in Lösung (I in H_2O , III–V in Benzol).

Umfangreiche Aussagen über die Struktur der dargestellten Verbindungen erbrachte die magnetische Kernresonanz. In Tabelle 2 sind die 1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen für I–V angegeben. Das 1H -NMR-Spektrum von IV zeigt bei Normaltemperatur (34°C) zwei Signale gleicher Intensität für die *t*-Butylprotonen. Beide Signale besitzen Satelliten, die durch die Kopplung

TABELLE 1
EIGENSCHAFTEN DER VERBINDUNGEN

Verbin- dung	Synthese- methode (ausb. %)	Fp. (°C)	Analysendaten (gef. (ber.) (%))			Löslich in (umkristalli- siert aus)
			C	H	N	
I	A (85)	271 (Zers.)	28.45 (28.60)	4.31 (4.42)	4.69 (4.76)	DMF, DMSO, (H ₂ O)
II	B (95)	243 (Zers.)	33.47 (33.57)	5.40 (5.28)	4.30 (4.35)	DMF, DMSO, (CHCl ₃) ^a
III	B (93)	166	41.18 (41.30)	6.51 (6.62)	3.63 (3.70)	C ₆ H ₆ , CHCl ₃ , (CH ₃ OH)
IV	B (96)	269	41.25 (41.30)	6.48 (6.62)	3.71 (3.70)	C ₆ H ₆ , CHCl ₃ , DMF (CH ₃ OH)
V	A (82)	229	47.25 (47.47)	6.88 (6.75)	3.19 (3.26)	C ₆ H ₆ , CHCl ₃ DMF, (CH ₃ OH)

^a Im Soxhlet umkristallisiert.

mit den ^{117/119}Sn-Kernen hervorgerufen werden. Bei 140°C ist nur noch ein Signal zu beobachten. Die NCH₂-Ringprotonen zeigen bei Normaltemperatur ein AB-System, dieses geht bei Temperaturerhöhung in ein Signal über. Dagegen erscheinen die NCH₃-Protonen über den gesamten Temperaturbereich (–40 bis +140°C) als ein Singulett. Das Auftreten der ³J(¹¹⁹Sn–N–CH₃)-Kopplung (siehe Tabelle 3) weist auf das Vorliegen einer transannularen Wechselwirkung zwischen dem Zinn- und dem Stickstoffatom hin. Auch die ¹¹⁹Sn-chemische Verschiebung von δ(IV) –230 ppm (in CHCl₃, T 30°C) spricht für eine pentakoordinierte Struktur. Das ¹³C-NMR-Spektrum von IV zeigt, dass die Kohlenstoffatome beider Fünfringe äquivalent sind. Die Kohlenstoffatome der t-Butylgruppen sind bei Raumtemperatur ebenfalls in zwei Signale aufgespalten. Verantwortlich für die Koaleszenz der t-Butylsignale im ¹H-NMR-Spektrum ist der für Verbindungen ähnlicher Struktur vorgeschlagene Dissoziations–Inversions-Mechanismus [2–4]. Bermerkenswert ist die Grösse der freien Aktivierungsenthalpie ΔG_{Koal}[‡] 87.5 kJ/mol, die verglichen mit dem N-Methyl-5,5-di-t-butyl-diptychoxazstannolidin (t-Bu₂Sn(OCH₂CH₂)₂NMe, ΔG[‡] 66.6 kJ/mol) [2], und dem N-Methyl-5,5-di-t-butyl-diptychthiazstannolidin (t-Bu₂Sn(SCH₂CH₂)₂NMe, 49.9 kJ/mol) [4], ansteigt, was in erster Linie auf die grössere Lewis-Acidität des Zinnatoms zurückzuführen ist. Die stabilere Sn–N-Bindung erschwert den Dissoziationsschritt in dem erwähnten Mechanismus. Dieses Verhalten steht in Einklang mit den Untersuchungen zur Stärke der Donor–Akzeptor-Wechselwirkung von Dialkylzinndiacetaten und Dialkylzinndialkoxiden mit Aminen [10]. Verbindung I zeigt gegenüber IV ein abweichendes Verhalten, was schon in der unterschiedlichen Löslichkeit in organischen Solventien zum Ausdruck kommt (Tabelle 1). Bei Normaltemperatur ergeben die NCH₂-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum der wässrigen Lösung ein Singulett und die Sn-Methylprotonen erscheinen als einzelnes Signal bei relativ tiefem Feld (Tabelle 2). Die Temperaturabhängigkeit der ²J(¹¹⁹Sn–CH₃)-Kopplung (Tabelle 3) und der ¹¹⁹Sn-chemischen Verschiebung (δ –277.0 ppm bei T 30°C und –207.0 ppm bei T 67°C, in D₂O) deutet auf eine Wechselwirkung mit dem

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (^1H) UND (^{13}C) (ppm)

Kern	Verbindung	Temperatur (°C)	C=O	NCH ₂	NCH ₃	Sn-CH ₃	Sn-O-CH ₃		Lösungsmittel
							Signal a	Signal b	
^1H	I	+90		4.13	3.11	1.47			D ₂ O
		+30		3.99	2.91	1.33			D ₂ O
	III	+30		3.50	2.66				CDCl ₃
IV		-40		3.50	2.68		1.41	1.28	(CH ₂ Cl ₂)
		+34		3.50	2.71		1.47	1.33	CH ₂ Cl ₂
		+34		3.50	2.33		1.46	1.31	CH ₂ Cl ₂
		+34		3.64	2.58		1.26	1.16	CDCl ₃
		+34		3.31	2.37		1.07	0.94	Pyridin-d ₅
		+34		3.46	2.67		1.37	1.23	DMSO
V		+34		3.57	2.78				Nitro-
		+34		3.60	2.83		1.49	1.37	methan
		+140		3.50	2.76		1.56	1.42	CHBr ₃
		+34		3.27	2.45		1.50		CHBr ₃
	IV	-60	169.8	60.6	47.2	43.3/42.1		29.7/29.4	CDCl ₃
		+40	169.5	61.6	47.4	43.6/42.8		30.0/29.9	CDCl ₃

TABELLE 3

KOPPLUNGSKONSTANTEN $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{C}-^1\text{H})$, $^3J(^{113}\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H})$ UND $^3J(^{113}\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-^1\text{H})$ (Hz)

Verbin- dung	Tempera- tur (°C)	$^2J(^{119}\text{Sn}-\text{C}-^1\text{H})$	$^3J(^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H})$		$^3J(^{119}\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-^1\text{H})$	Lösungs- mittel
			Signal a	Signal b		
I	+34	101				D ₂ O
	+50	94				D ₂ O
III	+34				14	CDCl ₃
IV	-40		120	112	14	CH ₂ Cl ₂
	+34		120	112	14	CH ₂ Cl ₂
	+34		119	112	14	CDCl ₃
	+34		120	110	15	Pyridin- <i>d</i> ₅
	+34		115	109	15	DMSO
	+34		118	109	14	Nitro-methan
	+34		120	112	14	CHBr ₃
	+140		116			CHBr ₃
	+34				14	CDCl ₃
V	+34					CDCl ₃

Lösungsmittel und das Auftreten hexakoordinierter Strukturen hin (siehe Fig. 1). Auch die $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ -Kopplung liegt mit 895.9 Hz eindeutig im Bereich sechsfach koordinierter Diorganozinnverbindungen [13].

Der Unterschied zwischen I und IV wird auch in den IR-Spektren deutlich. Die charakteristischen CO-Valenzschwingungen der *N*-Alkyl-5,5-dialkyldiptychoxazstannolidone sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Die Verbindungen IV und V zeigen im KBr-Spektrum jeweils eine starke Bande um 1680 cm^{-1} . Diese kann der CO-Valenzschwingung zugeordnet werden. Das Auftreten nur einer Carboxylatschwingung stimmt gut mit dem monomeren Bau dieser Verbindungen in Benzol überein. Die sperrigen Cyclohexyl- und *t*-Butylreste verhindern eine Assoziatbildung über CO-Brücken. Ein analoger Einfluss grossvolumiger Organoreste am Zinn auf das Assoziationsverhalten wurde für Tricyclohexylzinnacetat röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen [9]. Dagegen zeigen die Verbindungen I, II und III in KBr jeweils zwei CO-Schwingungen um 1600 und 1650 cm^{-1} . Dieses Verhalten lässt auf Hexakoordination schliessen, die wie im kristallinen Dimethylzinndiacetat über Carboxylatbrücken realisiert wird [11].

Schliesslich belegen auch massenspektroskopische Untersuchungen die

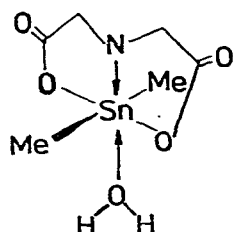
Fig. 1. Struktur des *N*-Methyl-5,5-dimethyldiptychoxazstannolidons in Wasser.

TABELLE 4

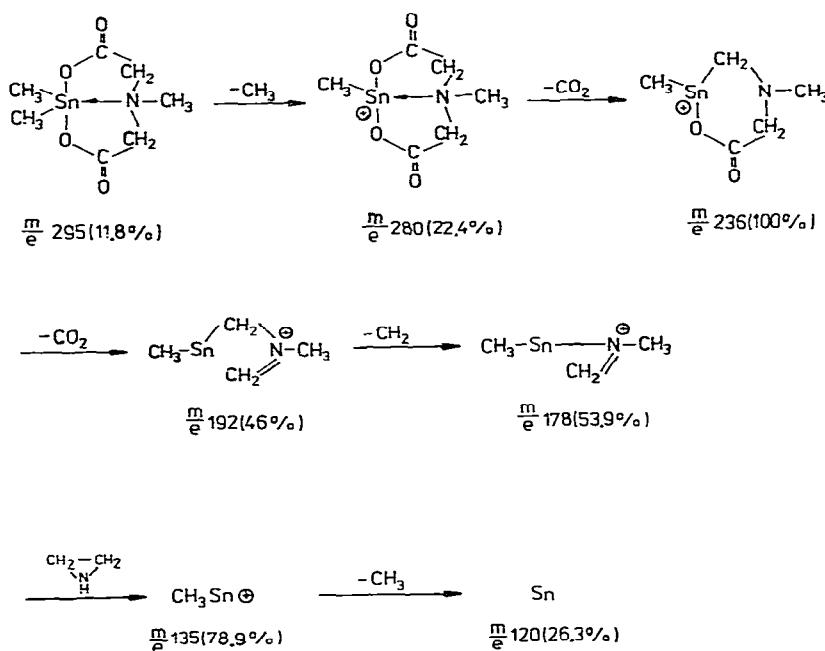
CO-VALENZSCHWINGUNGEN DER *N*-ALKYL-5,5-DIALKYLDIPTYCHOXAZSTANNOLIDONE

Verbindung	Wellenzahl cm^{-1}	
	in KBr	in CHCl_3 (3%)
I	1656	α
	1612	
II	1650	α
	1600	
III	1670	1690
	1608	
IV	1682	1690
V	1680	1688

 α Unlöslich in Chloroform.

Strukturaussagen. Schema 1 zeigt das Spektrum des *N*-Methyl-5,5-dimethyldiptychoxazstannolidons, dabei werden nur Peaks, die das ^{120}Sn -Isotop enthalten, berücksichtigt. Die Fragmentierung wie gezeigt im Schema 1 erscheint möglich.

SCHEMA 1



Experimentelles

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer VARIAN HA-100/D15 bei 100 MHz aufgenommen, die ^{13}C -NMR-Spektren auf einem BRUKER

HX 90. Die Massenspektroskopischen Untersuchungen erfolgten auf einem MAT 40, die Aufnahme der IR-Spektren auf einem BECKMAN IR 12.

Die Verbindungen I–V wurden nach folgenden Methoden dargestellt:

Methode A: Äquimolare Mengen Dialkylzinnoxid und *N*-Methyliminodiessigsäure werden in einem DMF-TOLUOL-Gemisch am Wasserabscheider erhitzt. Nach etwa drei Stunden ist die Wasserabscheidung beendet, das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus dem entsprechenden Lösungsmittel umkristallisiert (siehe Tabelle 1).

Methode B: Äquimolare Mengen Dialkylzinndimethoxid und *N*-Methyliminodiessigsäure werden in einem DMF/Benzol-Gemisch eine Stunde am Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgt wie nach Methode A.

Dank

Wir danken Herrn Dr. G. Engelhardt, Zentralinstitut für Physikalische Chemie der AdW der D.D.R., Berlin, sowie den Herren Dr. M. Mägi und Prof. Dr. E. Lippmaa, Institut für Kybernetik der Estn. Akademie der Wiss., Tallin, für die Aufnahme der ^{119}Sn -NMR-Spektren.

Literatur

- 1 A. Tzschach und K. Pöncke, Z. Anorg. Allg. Chem., 404 (1974) 121.
- 2 A. Zschunke, A. Tzschach und K. Jurkschat, J. Organometal. Chem., 112 (1976) 273.
- 3 K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach, A. Zschunke, M.F. Larin, V.A. Pestunovich und M.G. Voronkov, J. Organometal. Chem., 139 (1977) 279.
- 4 C. Mügge, K. Jurkschat, A. Zschunke und A. Tzschach, J. Organometal. Chem., 164 (1979) 135.
- 5 B.Y.U. Ho, J. Zubietea, J.J. Zuckerman, H. Chessin und F. Reidinger, 168th Amer. Chem. Soc. Nat. Meet., Atlantic City, New Jersey, Sept. 1974, Inorganic Chemistry Division Paper 40; Chem. Commun., (1975) 88.
- 6 B.Y.K. Ho und J.J. Zuckerman, Inorg. Chem., 12 (1973) 1552.
- 7 J.J. Zuckerman, Inorg. Chem., 16 (1977) 1239.
- 8 A. Tzschach und K. Pöncke, Z. Anorg. Allg. Chem., 413 (1975) 136.
- 9 N.W. Alcock und R.E. Timms, J. Chem. Soc. A, (1968) 1876.
- 10 D.P. Graddon und B.A. Rana, J. Organometal. Chem., 136 (1977) 19.
- 11 Y. Maeda und P. Okawara, J. Organometal. Chem., 10 (1967) 247.
- 12 K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach, A. Zschunke und G. Fischer, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 13 T.N. Mitchell, J. Organometal. Chem., 59 (1973) 189.