

Synthese und Struktur der Stannatrane

Von A. TZSCHACH und K. PÖNICKE

Halle/S., Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität

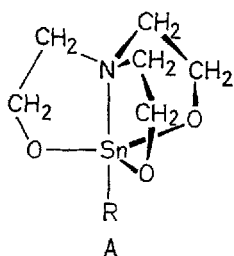
Professor Herbert Funk zum 80. Geburtstage am 24. April 1975 gewidmet

Inhaltsübersicht. Aus Stannonsäuren, $(\text{RSn}(\text{O})\text{OH})_n$ bzw. Diorganozinnoxiden, $(\text{R}_2\text{SnO})_n$ und Triäthanolamin sind die Stannatrane (I) leicht zugänglich. Die Struktur der Verbindungen wird aus Dipolmomentuntersuchungen und ^1H -NMR-Daten abgeleitet.

Synthesis and Structure of Stannatrane

Abstract. The reactions of stannonic acids, $(\text{RSn}(\text{O})\text{OH})_n$ or diorganotin oxides, $(\text{R}_2\text{SnO})_n$ with triethanolamines yields stannatrane (I) in a simple manner. The structure of these compounds is verified by measurements of dipole-moment and ^1H -n.m.r. spectra.

In den letzten Jahren wurden verschiedene Metallderivate des Triäthanolamins dargestellt und hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus näher untersucht. Sie werden allgemein als „Metallatrane“¹⁾²⁾ oder „Metalloxazolidine“³⁾⁴⁾ bezeichnet. Nachdem wir in jüngster Zeit über Strukturuntersuchungen an Stannatrane des Typs (A) berichteten^{5–7)} und auch andere Autoren zu dieser Thematik



¹⁾ M. G. WORONKOW u. G. ZELEAN, Chim. geterotsikl. Soedin **1965**, 51.

²⁾ M. G. WORONKOW, G. J. SELTSCHAN, A. LAPSENA u. W. A. PESTUNOWITSCH, Z. Chem. **8**, 214 (1968).

³⁾ H. C. BROWN u. E. A. FLETCHER, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2808 (1951).

⁴⁾ C. L. FRYE, G. E. VOGEL u. J. A. HALL, J. Amer. chem. Soc. **83**, 996 (1961).

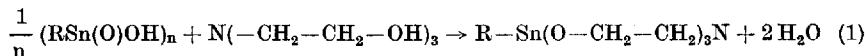
⁵⁾ A. TZSCHACH, K. PÖNICKE, L. KORECZ u. K. BURGER, J. organometallic Chem. [Lausanne] **59**, 199 (1973).

⁶⁾ A. ZSCHUNKE, A. TZSCHACH u. K. PÖNICKE, J. organometallic Chem. [Lausanne] **51**, 197 (1973).

⁷⁾ A. TZSCHACH u. K. PÖNICKE, Kémiai Közlemények **41**, 141 (1974).

publizierten⁸⁾⁹⁾ sollen im folgenden insbesondere Synthesemethoden und Dipolmomentuntersuchungen dieser Substanzklasse mitgeteilt werden.

Zur Darstellung der Verbindungen wurden verschiedene Methoden erprobt. Nach Gl. (1) sind die Alkylstannatrane (1–3) in Ausbeuten um 85% d. Th. (Methode A) erhältlich, während Phenylstannatran (4) nur in etwa 12%iger Ausbeute resultiert. Bei der Umsetzung der Phenylstannonsäure wird als Nebenprodukt ein weißes amorphes Pulver erhalten, das nach MÖSSBAUER- und NMR-Studien nicht einheitlich ist.



1: R = Me; 2: R = Et; 3: R = Bu; 4: R = Ph

Die Umsetzungen nach Gl. (1) werden in Xylol durchgeführt und durch geringe Mengen KOH katalysiert. Das entstandene Wasser wird azeotrop abdestilliert. Während 2 und 3 nach dem Abkühlen kristallisieren, wird im Falle von 1 und 4 das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Chloroform bzw. Benzol extrahiert. Hierbei lassen sich 1 und 4 in farblosen Kristallen isolieren.

Bemerkenswerterweise sind 1–4 auch durch Umsetzung der Diorganozinn-oxide mit Triäthanolamin gemäß Gl. (2) (Methode B) zugänglich.



Die Umsetzung wird gleichfalls durch Spuren an KOH katalysiert.

Aus dem zeitlichen Verlauf der H_2O - und RH -Bildung ist zu schließen, daß primär Dipthychoxazstannolidine¹⁰⁾¹¹⁾ $\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ als Zwischenverbindungen auftreten. Die nach Gl. (2) erwartete Menge an RH konnte gaschromatographisch eindeutig nachgewiesen werden.

Die Synthese von 4 ist nach Gl. (1) und Gl. (2) unbefriedigend. Die Verbindung wird vorteilhaft aus der Natriumverbindung des Triäthanolamins und Phenyltrichlorstannan nach der Vorschrift von DAVIES⁸⁾ dargestellt.

1–4 sind farblos, kristallin und relativ hydrolysebeständig. 1, als beständigster Vertreter dieser Reihe, kann wochenlang an der Luft ohne Veränderung aufbewahrt werden und läßt sich im Vakuum sublimieren. Ebullioskopische Molmassebestimmungen von 2 und 3 in Benzol und massenspektroskopische Untersuchungen belegen einen monomeren Bau der Verbindungen und schließen damit eine Hexakoordination in den Stannatranen aus (Einzeldaten s. Tab. 1).

Zum Beweis für das Vorliegen einer intramolekularen N–Sn-Koordination wurden H-NMR-⁶⁾ und MÖSSBAUER-Studien⁵⁾ durchgeführt. Aus den chemischen Verschiebungen der CH_2 -Ringprotonen und der $^{119}\text{Sn}-\text{C}-^1\text{H}$ - bzw. $^{117}\text{Sn}-\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten konnte eindeutig eine N–Sn-Koordination belegt werden.

⁸⁾ A. G. DAVIES, L. SMITH u. P. J. SMITH, J. organometallic Chem. [Lausanne] **39**, 279 (1972).

⁹⁾ D. P. GAUR, G. SRIVASTAVA u. R. C. MEHROTRA, J. organometallic Chem. [Lausanne] **65**, 195 (1974).

¹⁰⁾ R. C. MEHROTRA u. V. D. GUPTA, Indian J. Chem. **5**, 643 (1967).

¹¹⁾ A. TZSCHACH u. K. PÖNICKE, Z. anorg. allg. Chem. **404**, 121 (1974).

Tabelle 1 Einzeldaten zur Synthese der Stannatane 1–4

R ₃ Sn(O—CH ₂ —CH ₂) ₃ N	Synthese- methode	Ausb. Fp. °C % d. Th.	Molmassebest.				Summenformel	Analysendaten ber./gef.			
			ber.	ebul- lio- skop.	Massen- spektr. bez. auf ¹²⁰ Sn			C	H	N	Sn
1: R = Me	A	87	288–290	279,9	—	281	C ₇ H ₁₁ NO ₃ Sn	30,04	5,40	5,00	42,21
	B	85						29,98	5,47	5,07	42,30
2: R = Et	A	85	179–180	293,9	296	295	C ₈ H ₁₇ NO ₃ Sn	32,69	5,83	4,77	40,38
	B	86						32,71	6,02	4,64	40,20
3: R = n-Bu	A	90	170–171	322,0	324	323	C ₁₃ H ₂₁ NO ₃ Sn	37,30	6,57	4,35	36,86
	B	99						37,30	6,68	4,38	36,90
4: R = Ph	A	12	219–220	342,0	—	—	C ₁₁ H ₁₇ NO ₃ Sn	42,15	5,01	4,10	34,71
								43,20	5,18	4,10	35,42

Tabelle 2 Permanente Dipolmomente von 2 und 3

Verbindung	a _n	a _s	μ [Debye]
EtSn(O—CH ₂ —CH ₂) ₃ N (2)	0,08	8,08	4,59
BuSn(O—CH ₂ —CH ₂) ₃ N (3)	0,19	7,31	4,53

Tabelle 3 Für die Berechnung
verwendete Bindungsdipolmomente

Bindung	Dipolmoment [Debye]	Literatur
Sn—O	2,03	
Sn-Alkyl	0,45	¹⁵⁾
C—O	0,86	¹⁶⁾
C—N	0,45	¹⁶⁾
H—C	0,30	¹⁶⁾
H—N	1,30	¹⁶⁾
Alkyl-N	0,45	¹⁶⁾
N-Aryl	0,90*)	

*) Aus dem Dipolmoment des Dimethyl-
anilins näherungsweise berechnet.

Besonders aussagekräftig für die Klärung der Fragestellung Tetra- oder Penta-
koordination sollten Dipolmomentuntersuchungen sein.

Die permanenten Dipolmomente wurden nach der üblichen Methode^{12–14)} durch Messung
der Dielektrizitätskonstanten ε und der Brechungsindizes n verdünnter benzolischer Lösungen

¹²⁾ E. A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc. **47**, 573 (1951); J. W. SMITH, Trans. Faraday Soc. **46**, 394 (1950).

¹³⁾ F. MOLL u. E. LIPPERT, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 853 (1954).

¹⁴⁾ J. CZEKALLA, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **66**, 255 (1962).

¹⁵⁾ J. LORBERTH u. H. NÖTH, Chem. Ber. **98**, 969 (1965).

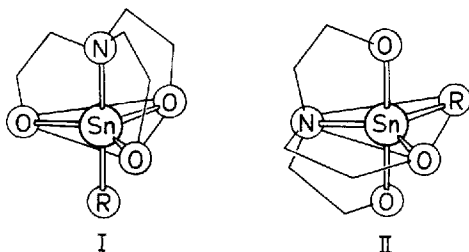
¹⁶⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie,
Geophysik, Technik I/3, S. 507 (n. C. P. Smith) Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg
(1951).

bestimmt. Da **1** und **4** ungenügend löslich sind, konnten nur **2** und **3** vermessen werden. Die Messungen erfolgten bei 20,0°C. Die Gewichtsbrüche der Meßlösungen lagen im Bereich von $0,38 \cdot 10^{-3}$ bis $1,1 \cdot 10^{-3}$. Die Dichte und der Brechungsindex des Benzols betrug $\rho = 0,8786 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $n_D = 1,2832$.

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Im Falle einer trigonal-bipyramidalen Anordnung der Ligandenatome in den Stannatranen sind im wesentlichen zwei Anordnungen zu berücksichtigen; Struktur (I) mit äquatorialer Anordnung der drei Sauerstoffatome und Struktur (II) mit apicaler Anordnung von zwei Sauerstoffatomen.

Struktur (I) entspricht der Anordnung der Ligandenatome in den Silatranen¹⁷⁻¹⁹), während Struktur (II) im Einklang mit der allgemeinen Regel ist, daß in trigonal-bipyramidalen Verbindungen die elektronegatивsten Liganden apicale Positionen besetzen²⁰⁻²³).



Tab. 4 enthält die für verschiedene räumliche Anordnungen aus Bindungslängen und -winkeln durch vektorielle Addition der Partialmomente berechneten Dipolmomente. Die verwendeten Bindungsdipolmomente sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Rechnungen wurden für die koordinative N—Sn-Bindung unter Verwendung eines Partialmomentes von 1,0 und 1,6 Debye durchgeführt. Die Werte stellen unseres Erachtens die obere und untere Grenze des N—Sn-Bindungsdipolmoments dar und stehen im Einklang mit Untersuchungen an Dipthychoxazstannolidinen¹¹) und Betrachtungen an Silatranen.

Diskussion der Ergebnisse

Aus den gemessenen und berechneten Werten ist eine tetraedrische Anordnung (III) auszuschließen. Struktur (I_A), in der die Sauerstoffatome und das

¹⁷) J. W. TURLEY u. F. P. BOER, J. Amer. chem. Soc. **90**, 4026 (1968); **91**, 4129 (1969).

¹⁸) F. P. BOER, J. W. TURLEY u. J. J. FLYNN, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5102 (1968).

¹⁹) F. P. BOER u. J. W. TURLEY, J. Amer. chem. Soc. **91**, 4154 (1969).

²⁰) H. A. BENT, J. inorg. nuclear Chem. **19**, 43 (1961).

²¹) R. E. RUNDLE, J. Amer. chem. Soc. **85**, 112 (1963); Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 585 (1962).

²²) E. L. MUETTERTIES, W. MAHLER u. R. SCHMUTZLER, Inorg. Chem. [Washington] **2**, 613 (1963); E. L. MUETTERTIES, W. MAHLER, R. SCHMUTZLER u. K. J. PARKER, Inorg. Chem. [Washington] **3**, 1298 (1964); E. L. MUETTERTIES u. R. A. SCHUNN, Quart. Rev. (chem. Soc. London) **20**, 245 (1966).

²³) R. J. GILLESPIE, J. chem. Educat. **47**, 18 (1970).

Tabelle 4 Dipolmomente der 1-Alkylstannatrane [Debye]

					KZ	Winkel N-Sn-O	ber. mit μ Sn-N	gef.
							1,0	1,6
III					4	70,7°	0,6	4,5-4,6
I _A					5	90,0°	5,5	6,1
I _B					5	82,0°	4,5	5,1

Tabelle 4 (Fortsetzung)

I_C			5	$82,0^\circ$	4,6 5,2
I_D			5	$75,3^\circ$	3,2 3,8
II_A			5	$75,3^\circ$ $82,0^\circ$	5,0 5,4
II_B			5	$82,0^\circ$ $82,0^\circ$	4,5 5,1

Zinnatom in einer Ebene liegen, ist auf Grund der Untersuchungsergebnisse wenig wahrscheinlich. Struktur (I_B), in der die Sauerstoffatome um 8° aus der Ebene des Zinnatoms ausgelenkt sind, ist dagegen in guter Übereinstimmung mit den Meßergebnissen. Struktur (I_C) unterscheidet sich von (I_B) durch die Anordnung der Ringe. Man erkennt, daß durch Dipolmomentmessungen ringinverse Verbindungen nicht unterscheidbar sind. In Struktur (I_D) wird wiederum eine größere Abweichung zwischen den berechneten und gemessenen Daten beobachtet. Schließlich zeigen auch Strukturen mit apicaler Anordnung von zwei Sauerstoffatomen (II_B) gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten. Dieses Ergebnis unterstreicht, daß mittels Dipolmomentstudien eine Entscheidung zwischen apicalen und äquatorialen Anordnungen der Sauerstoffatome nicht möglich ist.

Auf Grund unserer früheren NMR-Untersuchungen an Methylstannatran⁵⁾ konnte das Vorliegen von (I) und (II) in Lösung nachgewiesen werden, wobei (I) das stabilste Konformere darstellt. Nach den jetzt vorliegenden Dipolmomentuntersuchungen sollte (I) gemäß Struktur (I_B) mit einem N—Sn—O-Bindungswinkel von nahezu 82° vorliegen.

Beschreibung der Versuche

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten und Brechungsindizes erfolgte an einem Dipolmeter DM 01 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten Weilheim und einem Eintauschrefraktometer des VEB Carl Zeiss Jena.

Darstellung der Stannatrane 1–4

Methode A: 0,05 Mol Stannonsäure und 0,05 Mol Triäthanolamin werden in 150 ml Xylol mit einer katalytischen Menge KOH versetzt und zum Sieden erhitzt. Das entstehende Wasser wird im Verlauf von 1–3 Stdn. azeotrop abdestilliert.

2 und 3 kristallisieren beim Abkühlen des Reaktionsansatzes aus. Zur Isolierung von 1 und 4 wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit $CHCl_3$ bzw. Benzol extrahiert. 1 und 4 sind hieraus in farblosen Kristallen isolierbar und können aus Pyridin oder anderen polaren Lösungsmitteln umkristallisiert werden.

Methode B: 0,05 Mol Diorganozinnoxid und 0,05 Mol Triäthanolamin werden in Xylol in Gegenwart katalytischer Mengen KOH analog Methode A umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach der Beendigung der Gasentwicklung in üblicher Weise.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1974.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. A. TZSCHACH und Dr. K. PÖNICKE, Sektion Chemie d. Univ.,
DDR-402 Halle/S., Weinbergweg 2