

Die Unterschiede der $^1J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn})$ -Werte der Verbindungen *trans*-[PtH(SnCl₃)(PEt₃)₂], *trans*-[Pt(SnCl₃)₂(PEt₃)₂] und *trans*-[PtCl(SnCl₃)(PEt₃)₂] lassen sich anhand des „Transefekts“ der Liganden (H > SnCl₃ > Cl)^[4] deuten. Dieser Effekt ist für H- und C-Liganden ähnlich^[4], was sich in den Kopplungskonstanten 11512 bzw. 11320 Hz für *trans*-[PtH(SnCl₃)(PPh₃)₂] und *trans*-[PtL(SnCl₃)(PPh₃)₂], L = C(CO₂Et) = CHCO₂Et, widerspiegelt.

Der große Absolutwert von $^1J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn})$ kann nach einer von Pople und Santry angegebenen^[5] Beziehung zum Fermi-Kontakt-Term

$$^1J(\text{AB}) \sim \gamma_A \gamma_B |\Psi_{nsA}(0)|^2 |\Psi_{nsB}(0)|^2 \pi_{AB}$$

$$\pi_{AB} = \sum_{i \text{ leer}} \sum_j ({}^3\Delta E_{i-j})^{-1} C_{iA} C_{jA} C_{iB} C_{jB}$$

interpretiert werden: Die relativ großen gyromagnetischen Verhältnisse $\gamma_A \gamma_B$ für Zinn^[6] und Platin ergeben zusammen mit den für Schwermetalle zu erwartenden^[7] großen Werten der Terme $|\Psi(0)|^2$ ein Produkt, dessen Betrag viel höher ist als für die meisten anderen Kerne. So beträgt $^1J(\text{X}^{119}\text{Sn})$ für X = ¹H, ³¹P oder ²⁰⁷Pb beispielsweise 1744 (Me₃SnH)^[8a], 460–832 (Me₃SnPRR)^[8b] bzw. 3570 Hz (Me₃SnPbMe₃)^[8a]. Auch die Anwesenheit von drei elektronenabziehenden Cl-Substituenten am Sn-Atom trägt zur Vergrößerung der Kopplungskonstante bei^[7], da π_{AB} in diesem Fall zunimmt, was sich auf einen höheren s-Anteil der Metall-Metall-Bindung zurückführen lässt.

Die $\delta(^{195}\text{Pt})$ -Werte ändern sich beim Austausch eines Liganden Cl⁻ durch SnCl₃ um mehrere hundert ppm zu höherem Feld, z. B. von –3916 für *trans*-[PtCl₂(PEt₃)₂] zu –4780 für *trans*-[PtCl(SnCl₃)(PEt₃)₂], was die außerordentliche Empfindlichkeit der ¹⁹⁵Pt-Resonanz gegen Veränderungen der Koordinationsphäre demonstriert. Zur Aufklärung der Molekülstruktur derartiger katalytisch aktiver Systeme empfiehlt sich daher die ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektroskopie als Methode der Wahl.

Eingegangen am 1. Oktober 1979 [Z 442]

- [1] H. Itatani, J. C. Bailar Jr., Int. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 11, 146 (1972); I. Schwager, J. F. Knifton, J. Catal. 45, 256 (1976); J. F. Knifton, J. Org. Chem. 41, 793 (1978).
- [2] Vgl. P. S. Pregosin, S. N. Sze, Helv. Chim. Acta 61, 1848 (1978).
- [3] Vor kurzem wurde für den Komplex (Ph₃MeP)₂[PtCl₂(SnCl₃)₂] ein $^1J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn})$ -Wert von 27646 Hz gemessen: J. H. Nelson, R. Rudolph, persönliche Mitteilung. Für (Bu₄N)₂[PtCl₂(SnCl₃)₂] fanden wir $\delta(^{195}\text{Pt}) = -4212$ (CD₂Cl₂) rel. Na₂PtCl₆ ext. und $^1J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn}) = 27754$ Hz.
- [4] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, Coord. Chem. Rev. 10, 335 (1973).
- [5] J. A. Pople, D. P. Santry, Mol. Phys. 8, 1 (1964); 9, 311 (1965).
- [6] Im ¹⁹⁵Pt-Spektrum werden ¹¹⁹Sn- und ¹¹⁷Sn-Kopplungen beobachtet. Der Quotient $^1J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn})/J(^{195}\text{Pt}^{117}\text{Sn})$ ist in Einklang mit dem berechneten Quotienten der gyromagnetischen Konstanten beider Zinnisotope.
- [7] P. S. Pregosin, R. W. Kunz in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld: NMR Basic Principles and Progress, Vol. 16. Springer-Verlag, Berlin 1979.
- [8] a) J. D. Kennedy, W. McFarlane, B. Wrackmeyer, Inorg. Chem. 15, 1299 (1976); b) H. Schumann, H. J. Kroth, Z. Naturforsch. B 32, 876 (1977).

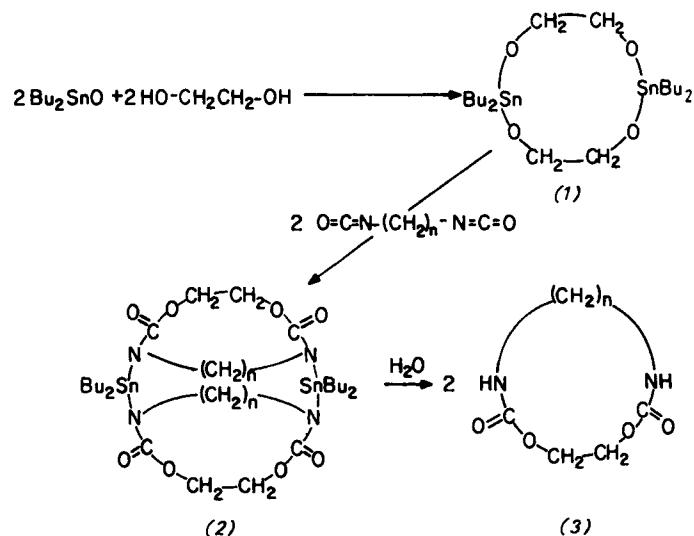
Synthesen mit Metalloid-Derivaten: Herstellung makrocyclischer Dicarbamate

Von Abraham Shanzer, Nava Shochet, Dov Rabinovich und Felix Frolov^[*]

Kondensationsreaktionen lassen sich nur schwierig so lenken, daß cyclische statt polymerer Produkte entstehen^[1]. Zur

[*] Dr. A. Shanzer [+], Dipl.-Chem. N. Shochet
Department of Organic Chemistry, The Weizmann Institute of Science
Rehovot (Israel)
Dr. D. Rabinovich, Dr. F. Frolov
Department of Structural Chemistry, The Weizmann Institute of Science
[+] Korrespondenzautor.

Lösung dieses Problems sind Verdünnungsmethoden^[2a] und Doppelaktivierungsmethoden^[2b] sowie die Verwendung von Quecksilbersalzen^[2c] oder Metall-Templaten^[2d] empfohlen worden. Wir haben eine neue Methode entwickelt, bei der Metalloid-Derivate als kovalent gebundene Template dienen, um welche Ringverbindungen aus acyclischen Vorläufern aufgebaut werden. Nachdem sich die organische Hülle gebildet hat, läßt sich das Metalloid-Templat unter milden Bedingungen abspalten. Die Brauchbarkeit dieser Methode sei am Beispiel der Synthese makrocyclischer Dicarbamate aus Ethylenglykol und Diisocyanaten mit Dibutylzinn als kovalent gebundenem Templat erläutert.



Dibutylzinnoxid wurde mit Ethylenglykol zum bekannten cyclischen Distannoan-Derivat (1)^[3] kondensiert, das sich mit organischen Diisocyanaten unter Einschiebung^[4] der N=C-Gruppe in die Sn—O-Bindung zur tricyclischen Zwischenstufe (2) umsetzt. Mit einigen Tropfen Wasser wird die Sn—N-Bindung^[5] gespalten und das makrocyclische Dicarbamat (3) sowie das Templat freigesetzt. Durch diesen Prozeß sind die Verbindungen (3a), n = 6^[6], und (3b), n = 5, in nur zwei Stufen erhalten worden. Die Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende Spektren. (3a) wurde darüber hinaus durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert (Abb. 1).

Die beiden Carbonylsauerstoffatome in (3a) befinden sich nahezu senkrecht im Abstand von jeweils 1.48 Å über bzw. unter der Molekülebene. Diese Anordnung der Carbonylgruppen, die zu einem polaren Hohlraum führt, scheint typisch für derartige Strukturen zu sein.

Bei cyclischen Peptiden wie Enniatin^[7] ist ebenfalls ein Carbonylsauerstoffatom oberhalb und eins unterhalb des Ringes angeordnet.

Die Bildung der cyclischen Dicarbamate (3) aus Distannoan (1) und Diisocyanaten zeigt die Doppelfunktion des Metalloid-Templats als aktivierende und lenkende Einheit. Die Aktivierung wird durch den elektropositiven Charakter des Zinns bewirkt, durch den sich die Nucleophilie der an Zinn gebundenen Gruppen erhöht^[8]. Die stereochemische Lenkung läßt sich auf die Starrheit der Ringstruktur zurückführen. Die starre Anordnung begünstigt den intramolekularen Ablauf der Reaktion und drängt somit konkurrierende Polymerisationsprozesse zurück. Bei direkter Kondensation von Ethylenglykol mit Hexamethylendiisocyanat (160–170 °C, 8–20 h, Verdünnungsmethode) wurden weniger als 5% (3a) erhalten^[6].

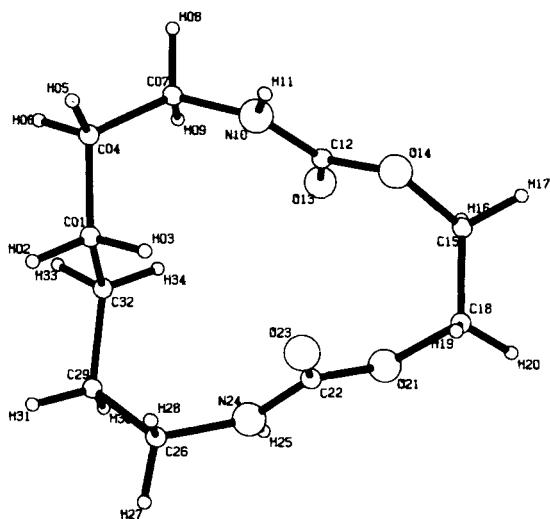
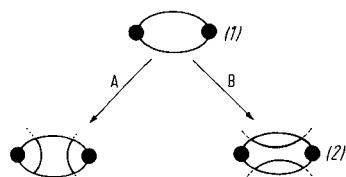


Abb. 1. Kristallstruktur von (3a). Die Messungen wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktiometer mit Mo_κ-Strahlung durchgeführt; Raumgruppe C2/c, $a=16.805(1)$, $b=8.452(1)$, $c=17.067(1)$ Å, $\beta=104.88^\circ$, $V=2342.5$ Å³, $Z=8$, $\rho_{\text{ber}}=1.32$ g/cm³, $\rho_{\text{gef}}=1.31$ g/cm³, 2531 unabhängige Reflexe ($\theta \leq 27^\circ$), Lösung mit direkten Methoden (MULTAN), Verfeinerung bis $R=0.039$. Torsionswinkel:

C32	C01	C04	C07	62.4°	C01	-C04	C07	-N10	- 53.1°
C04	C07	N10	C12	121.5°	C07	N10	C12	O14	180.0°
N10	C12	O14	C15	171.5°	O12	O14	C15	C18	- 98.8°
O14	C15	C18	O21	71.4°	C15	C18	O21	C22	- 99.5°
C18	O21	C22	N24	- 178.4°	O21	C22	N24	C26	- 174.8°
C22	N24	C26	C29	- 116.2°	N24	C26	C29	C32	- 58.7°
C26	C29	C32	C01	- 58.6°	C29	C32	C01	C04	- 172.6°

Die ausschließliche Bildung des makrocyclischen Dicarbamats – und nicht des Tetracarbamats – verdient besondere Beachtung. Für die Einschiebung des Diisocyanats in das Distannoxyan (1) gibt es a priori die beiden Möglichkeiten A und B (Schema 1).



Schema 1.

Die Bildung der Dicarbamate und nicht der Tetracarbamate lässt auf überwiegende Insertion nach Weg B schließen. Dies könnte der Desaktivierung der geminalen Sn—O-Bindung nach Abschluß der ersten Insertion zuzuschreiben sein.

Die Anwendung von Dibutylzinn als kovalent gebundenes Templat für die kontrollierte Kondensation acyclischer Substrate ermöglicht einen systematischen Zugang zur Synthese von Makrocyclen. Kovalent gebundene Metalloid-Templates zeichnen sich gegenüber Metall-Templates dadurch aus, daß sie nach der Reaktion leicht entfernt werden können und daß eine Vielfalt von Organometalloidverbindungen als Templat fungieren könnte.

Arbeitsvorschrift

In eine unter Rückfluß siedende Lösung von 2.36 g (4.0 mmol) (1) in 30 ml CCl₄ wird eine Lösung von 1.29 ml (8.0 mmol) Hexamethylen-diisocyanat in 9 ml CCl₄ getropft. Da-

nach wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man setzt 5.0 ml wasserhaltiges Tetrahydrofuran (5%) zu, filtriert das Dibutylzinnoxid ab und engt das Filtrat ein. Aus Benzol/Petrolether (1:1) kristallisieren 0.64 g (35%) (3a)^[9], Fp=168 °C. – Analog wurde (3b) erhalten, Fp=164 °C.

Eingegangen am 27. September 1979 [Z 441 a]

- [1] G. W. Gokel, H. D. Durst, *Synthesis* 1976, 168; T. G. Back, *Tetrahedron* 33, 3041 (1977); K. C. Nicolaou, *ibid.* 33, 710 (1977); S. Masamune, G. S. Bates, J. W. Corcoran, *Angew. Chem.* 89, 602 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 585 (1977).
- [2] a) Siehe z. B. C. Galli, L. Mandolini, *Gazz. Chim. Ital.* 105, 367 (1975); b) E. J. Corey, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5614 (1974); c) S. Masamune, S. Kamata, W. Schilling, *ibid.* 97, 3515 (1975); d) A. Eschenmoser, *Pure Appl. Chem.* 20, 1 (1969).
- [3] W. J. Considine, *J. Organomet. Chem.* 5, 263 (1966).
- [4] M. F. Lappert, *B. Prokai*, *Adv. Organomet. Chem.* 5, 225 (1967).
- [5] K. Jones, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* 3, 295 (1966).
- [6] W. Kern, K. J. Rauterkus, W. Weber, *Macromol. Chem.* 43, 98 (1961).
- [7] D. I. Fenton, *Q. Rev. Chem. Soc.* 1978, 325.
- [8] A. J. Bloodworth, A. G. Davis, *Chem. Ind. (London)* 1972, 490; P. J. Smith, *ibid.* 1978, 1025.
- [9] Einige physikalische Daten von (3a): IR (KBr): $\nu=3350-3300$, 3080, 2980-2850, 1700, 1550, 1270, 1230, 1210, 1190, 1140, 1090, 1050, 1030 cm⁻¹; ¹H-NMR (DMSO): $\delta=1.3$ (br. s, 8H, (CH₂)₄), 3.0 (m, 4H, CH₂), 4.2 (br. s, 4H, CH₂ O), 6.7 (m, 2H, NH); MS: $m/e=230$ (M^+), etc.

Synthesen mit Metalloid-Derivaten: Herstellung von Heterocyclen^[**]

Von Abraham Shanzer^[*]

Stickstoffhaltige Heterocyclen werden am häufigsten durch inter- oder intramolekulare Kondensation difunktionaler Substrate synthetisiert^[1,2]; dabei werden aus symmetrischen Edukten symmetrische Heterocyclen erhalten. Die konventionelle Synthese unsymmetrischer Heterocyclen erfordert dagegen unsymmetrische Edukte, die viel schwerer zugänglich sind. Wir haben kürzlich Makrocyclen unter Verwendung kovalent gebundener Metalloid-Template hergestellt^[3]. Jetzt konnten wir mit kovalent gebundenen Metalloid-Derivaten unsymmetrische Heterocyclen aus symmetrischen Edukten synthetisieren. Schlüsselschritt ist die unsymmetrische Überbrückung der symmetrischen templathaltigen Zwischenstufe. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wird an der Synthese von Perhydrotriazepinen gezeigt.

Aus cyclischen Diaminen (1) und den Templayen Dimethylsiliciumdiisocyanat (2) oder -diisothiocyanat (3) entstehen die cyclischen silylierten Diharnstoffe (4) bzw. (5). Kondensation mit Carbonyl- (6) oder Thiocarbonyldimidazol (7) und anschließende Abspaltung des Siliciumtempats ergibt die Perhydrotriazepine (8)^[4], (9) oder (10). Die Dione (8) sind bekannt^[4], die Thioxoketone (9) und Dithione (10) sind neu. Ihre Strukturen sind durch spektroskopische Methoden einschließlich hochauflösender NMR- und Massenspektrometrie gesichert; eine Röntgen-Strukturanalyse^[5] von (9a) bestätigte die Zuordnungen.

Der erste Schritt der Synthese – die Bildung der cyclischen Diharnstoffe (4) oder (5) – wird durch die quantitative Hy-

[*] Dr. A. Shanzer

Department of Organic Chemistry, The Weizmann Institute of Science
Rehovot (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der Israel Academy of Sciences and Humanities unterstützt. Der Autor dankt Frau S. Rubinraut für geschickte experimentelle Mitarbeit, Dr. Z. Zaretski für die Analyse der Massenspektren und Herrn M. Greenberg für die Aufnahme der NMR-Spektren.