

EBERHARD AMBERGER, HEINZ P. FRITZ, CORNELIUS G. KREITER
und MARIA-REGINA KULA

Spektroskopische Untersuchungen
an organometallischen Verbindungen, XXV¹⁾

Protonenmagnetische Resonanzspektren von Triphenylstannan, Diphenylstannan und Monophenylstannan

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 4. Juli 1963)

Die ¹H-NMR-Spektren von (C₆H₅)₃SnH, (C₆H₅)₂SnH₂ und C₆H₅SnH₃ werden angegeben und insbesondere die chemischen Verschiebungen der Hydridprotonen sowie deren Spin—Spin-Kopplungskonstanten mit ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn diskutiert. Für Phenylstannan wird eine verbesserte Darstellungsweise beschrieben.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Stannanen ermittelten wir die protonenmagnetischen Eigenschaften von (C₆H₅)₃SnH, (C₆H₅)₂SnH₂ und C₆H₅SnH₃. Überraschend an diesen Verbindungen ist die geringe Abschirmung des an das Zentralmetall gebundenen Protons, die z. T. nur wenig größer ist als die der Phenylprotonen dieser Moleküle, vor allem, wenn man sich die sehr starke Abschirmung von an Übergangsmetalle gebundenen Protonen vergegenwärtigt²⁾. Allerdings wurde auch bei Stannan und den drei Methylstannanen das Signal der an Zinn gebundenen Protonen bei unerwartet niedrigen Feldstärken gefunden³⁾.

Im einzelnen galt unser Interesse der Änderung der chemischen Verschiebung der Stannanprotonen mit zunehmender Phenylsubstitution, der Größe und Substituentenabhängigkeit der Spin—Spin-Kopplungskonstanten der Stannanprotonen mit den kernmagnetisch aktiven Zinnisotopen 117 und 119 (Spin—Spin-Kopplung mit dem ebenfalls magnetisch aktiven ¹¹⁵Sn wird wegen dessen geringer natürlicher Konzentration von 0.34% nicht berücksichtigt) und der Frage, ob eine Kopplung der Stannanprotonen mit den beiden orthoständigen Phenylprotonen bezüglich der Zinn—Kohlenstoff-Bindung aus dem PMR-Spektrum erkennbar ist. Es sei daher vor allem das kernmagnetische Verhalten der Stannanprotonen betrachtet, da die Phenylgruppen nur die typischen Phenylsignale, mit z. T. deutlich verschiedener Verschiebung der ortho-, meta- und paraständigen Ringprotonen⁴⁾ (das Phenylsignal im Monophenylstannan zeigt diese unterschiedliche Verschiebung nicht) bei etwa $\tau = 2.8$ aufweisen (Abbild. 1), ähnlich wie monosubstituierte Benzolderivate mit elektronenziehenden Gruppen.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, ändert sich die chemische Verschiebung der Stannanprotonen charakteristisch mit der Anzahl der an Zinn gebundenen Phenylgruppen; sie erweist sich ferner als nahezu lösungsmittelunabhängig (Tab. 2). Lösungsmittel rufen

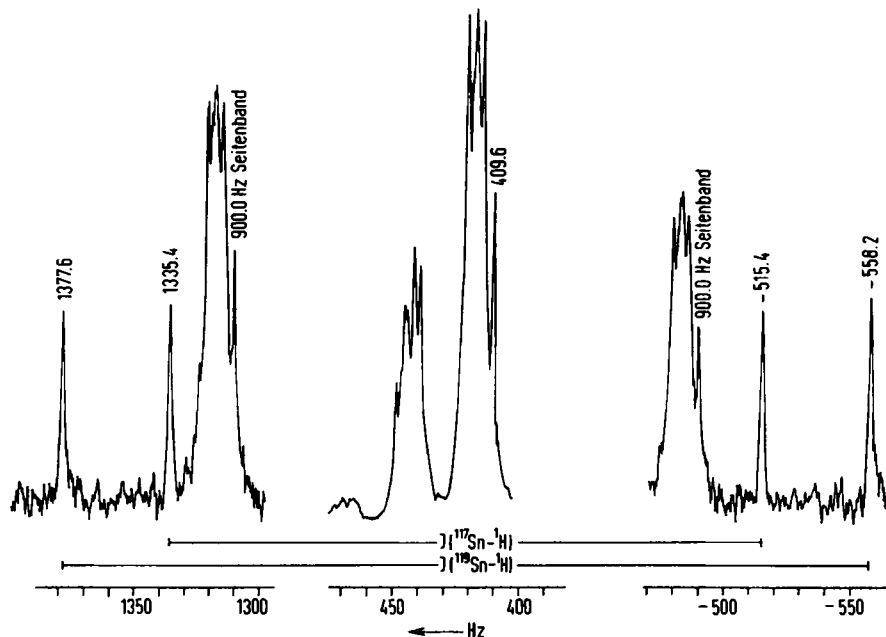
¹⁾ XXIV. Mitteil.: H. P. FRITZ und L. SCHÄFER, J. organomet. Chem. i. Erscheinen.

²⁾ Zusammenfassend berichtet M. L. GREEN, Angew. Chem. 72, 719 [1960].

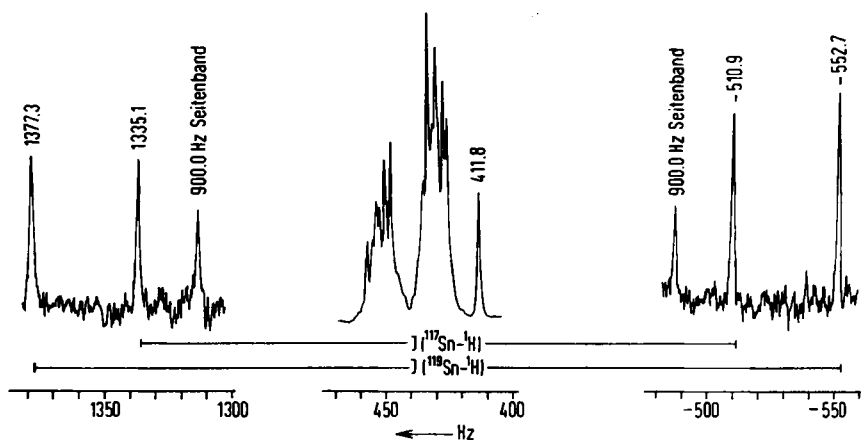
³⁾ N. FLITCROFT und H. D. KAESZ, J. Amer. chem. Soc. 85, 1377 [1963].

⁴⁾ P. L. CORIO und B. P. DAILEY, J. Amer. chem. Soc. 78, 3043 [1956].

z. B. nur eine Verschiebung der Phenylsignale nach niedrigeren Feldstärken, bezogen auf TMS, hervor. Die geringste Abschirmung beobachten wir für das an Zinn gebundene Proton im Triphenylstannan. Sein scharfes Signal ist gerade noch am gegen höhere Feldstärken liegenden Rand der Phenylsignale erkennbar (Abbild. 1a). Mit der Abnahme der Phenylsubstituenten am Zentralatom verschiebt sich das Stannanpro-



Abbild. 1a. PMR-Spektrum von Triphenylstannan in Substanz. Die Lage der $^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}$ -Satelliten wurde durch Erzeugung von Seitenbändern des Stannansignals festgelegt. Die Kalibrierung in Hz bezieht sich auf inneren TMS-Standard bei 60 MHz Arbeitsfrequenz. Der Bereich gegen höhere Feldstärken H wird negativ gezählt.



Abbild. 1b. PMR-Spektrum von Triphenylstannan mit 30 Vol.-% 1,2-Dimethoxy-äthan

tonensignal pro Phenylgruppe um etwa 0.8 ppm nach höheren Feldstärken. Vergleicht man dagegen die chemischen Verschiebungen bei den Methylstannanen³⁾, so findet man einen viel kleineren und unregelmäßigen Lagewechsel des Signals.

Tab. 1. Chemische Verschiebung und Spin—Spin-Kopplungskonstanten J ($^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}$) von Stannan und Phenylstannanen

		$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnH}_3$	$\text{SnH}_4^{3)}$
in Substanz	Sn- H	409.6 (3.17)	365.2 (3.91)	295.8 (5.07)	(6.15)
	J ($^{119}\text{Sn}-^1\text{H}$)	1935.8	1927.8	1921.5	1931.0
	J ($^{117}\text{Sn}-^1\text{H}$)	1850.8	1842.0	1836.7	1846.0
in Diäthyl- äther	Sn- H	410.9 (3.16)	361.1 (3.98)	301.4 (4.98)	
	J ($^{119}\text{Sn}-^1\text{H}$)	1926.0	1916.7	1916.5	
	J ($^{117}\text{Sn}-^1\text{H}$)	1843.2	1831.4	1833.1	

Tab. 2. Chemische Verschiebung und Spin—Spin-Kopplungskonstanten J ($^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}$) von Triphenylstannan in verschiedenen Solventien

Solvens	Chemische Verschiebung	J ($^{117}\text{Sn}-^1\text{H}$)	J ($^{119}\text{Sn}-^1\text{H}$)
ohne	409.6	1850.8	1935.8
Diäthyläther	410.9	1843.2	1926.0
1.2-Dimethoxy-äthan	411.8	1846.0	1930.0
Tetrahydrofuran	411.7	1850.0	1936.0
Benzol	416.7	1850.0	1936.0
Cyclohexan	410.2	1846.5	1931.0

Die Stannanprotonensignale der Phenylstannane lassen keine Feinstruktur, hervorgerufen durch Spin—Spin-Kopplung der beiden orthoständigen Phenylprotonen mit den an Zinn gebundenen Protonen, erkennen. Sie erscheinen als recht scharfe Einzelsignale mit einer Halbwertsbreite von etwa 1.5 Hz.

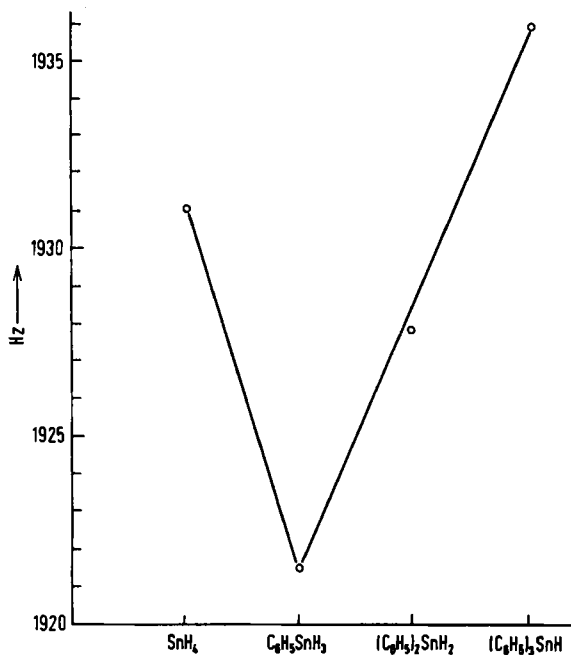
Während sich die Spin—Spin-Kopplungskonstanten der Stannanprotonen mit den beiden kernmagnetisch aktiven Zinnisotopen 117 und 119 (natürliches Vorkommen 7.57 bzw. 8.58 %) in der Reihe Stannan bis Trimethylstannan³⁾ stetig ändern, beobachten wir in der entsprechenden Phenylstannanreihe eine Unstetigkeit des Kurvenverlaufs, wenn wir unserem Vergleich die Werte für Stannan³⁾ zugrundelegen (Abbild. 2).

Allerdings sei vermerkt, daß Stannan bei -50°C , die Phenylstannane bei 24° kernmagnetisch vermessen wurden.

Weiterhin erweist sich die Spin-Spin-Kopplungskonstante J ($^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}$) in den Phenylstannanen als merklich empfindlich schon z. B. gegenüber Lösungsmitteln, so daß der bei viel tieferen Temperaturen ermittelte Wert J ($^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}$) für Stannan sicher nicht ohne weiteres mit den von uns ermittelten Kopplungskonstanten zu vergleichen ist. Schließlich darf nicht außer acht gelassen werden, daß sich die Kopplungskonstante bei Phenylsubstitution nur um etwa 0.5 % ihres Wertes ändert und damit von gleicher Größenordnung ist wie der Lösungsmiteinfluß.

Der Einfluß von Solventien auf die chemische Verschiebung der Stannanprotonen und die Spin—Spin-Kopplungskonstanten J ($^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}$) wurde genauer für Triphenylstannan ermittelt. Abgesehen von den erwarteten Änderungen der chemischen Verschiebung (Tab. 2), zeigen Proben mit je 30 Vol.-% Diäthyläther, 1.2-Dimethoxy-

äthan, Tetrahydrofuran, Benzol oder Cyclohexan z. T. eine geringe, aber noch gut meßbare Verkleinerung der Spin—Spin-Kopplungskonstanten J ($^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}$). Bemerkenswert ist, daß weder die Polarität, noch die Donorwirkung der Lösungsmittel für die beobachteten Einflüsse auf die Spin—Spin-Kopplung $^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}$ verantwortlich sind (Tab. 2).



Abbild. 2. Spin—Spin-Kopplungskonstanten J ($^{119}\text{Sn}-^1\text{H}$) von Stannan³⁾, Mono-, Di- und Triphenylstannan

Aus der sehr geringen Unterschiedlichkeit der Spin—Spin-Kopplungskonstanten J ($^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}$) in der Phenylstannanreihe (es werden nur die Konstanten verglichen, die an den Reinsubstanzen gewonnen wurden) im Vergleich zur Methylstannanreihe³⁾, kann man schließen, daß die Phenylsubstitution eines Stannanprotons keine wesentlichen Änderungen der Elektronendichteverteilung längs der restlichen Zinn-Wasserstoff-Bindungen bewirkt. Das bedeutet, daß die Phenylgruppen und das Proton gegenüber vierbindigem Zinn etwa gleiche Elektronegativitäten besitzen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER und Herrn Prof. Dr. E. WIBERG für die Förderung der Arbeit.

Ferner danken wir den FARBENWERKEN HOECHST für die Überlassung von Tetraphenylstannan und Triphenylchlorstannan, der WACKER-CHEMIE für TMS, dem BUNDESMINISTERIUM FÜR WISSENSCHAFT UND FORSCHUNG für die Überlassung des PMR-Spektrographen und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Gewährung von Stipendien für C. G. Kr. und M.-R. Ku.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterial: Triphenyl-chlor-stannan ist ein Handelspräparat, Diphenyl-dichlor-stannan und Phenyl-trichlor-stannan wurden durch Konproportionierung⁵⁾ von Tetraphenylstannan und Zinn(IV)-chlorid dargestellt und durch Destillation gereinigt.

Darstellung der Phenylstannane

a) *Triphenylstannan*, $(C_6H_5)_3SnH$ ⁶⁾ und *Diphenylstannan*, $(C_6H_5)_2SnH_2$ ⁷⁾ wurden durch Umsetzung von *Triphenyl-chlor-stannan* bzw. *Diphenyl-dichlor-stannan* mit *Lithiumalanat* hergestellt.

b) *Phenylstannan*, $C_6H_5SnH_3$: Da die von W. P. NEUMANN und H. NIERMANN⁸⁾ angegebene Hydrierung mit Dibutylalanol nicht in befriedigender Weise nachgearbeitet werden konnte, wurde nach G. W. SCHAEFFER und Sr. M. EMILIUS⁹⁾ in wäßr. Phase mit Natriumborolat hydriert.

18 g (60 mMol) *Phenyl-trichlor-stannan* in 100 ccm Kalilauge werden auf 0° gekühlt und mit 2 g (53 mMol) *Natriumborolat* versetzt. Diese Mischung läßt man in 6*n* HCl unter kräftigem Rühren und unter Außenkühlung mit Eis eintropfen. Der entwickelte Wasserstoff wird laufend mit einer Ölpumpe über 2 mit flüssigem Stickstoff gekühlte Fallen abgesaugt, so daß im Reaktionskolben ein Druck von 1 Torr erhalten bleibt. Dabei sammelt sich Monophenylstannan, Wasser und etwas Chlorwasserstoff in den Fallen. Nach der Umsetzung saugt man noch 15 Min. lang ab und läßt den Inhalt der Fallen anschließend vorsichtig auftauen, wobei sich *Monophenylstannan* als schweres, farbloses Öl am Boden absetzt. Es wird in einen kleinen Scheidetrichter einpipettiert und 2mal mit luftfreiem, eiskaltem Wasser gewaschen. Die Trennung vom Wasser ist vollständig, so daß sich eine spezielle Trocknung erübrigt. Ausb. 6 g (50% d. Th.).

Die Aufnahme der Spektren erfolgte an den reinen Flüssigkeiten mit etwa 5% TMS (Tetramethylsilan) als innerem Standard. Um die Abhängigkeit der Spin-Spin-Kopplungskonstanten J ($^{117/119}Sn-^1H$) vom Solvens zu ermitteln, wurden auch Aufnahmen der Substanzen mit je 30 Vol.-% Solvens mit TMS als Standard vorgenommen. Die Proben wurden unter Stickstoff gehandhabt, die Lösungsmittel waren absolut und stickstoffgesättigt.

Als Aufnahmegerat diente ein A-60 NMR-Spektrometer der Varian Ass., Palo Alto. Während die $^{117/119}Sn-^1H$ -Satelliten bei tieferen Feldern relativ zum Hauptsignal im normalen Meßbereich des Geräts liegen, konnten die Satelliten bei höheren Feldstärken nur mit einer Zusatzschaltung, die den Meßbereich des Geräts um 2000 Hz gegen TMS erweitert, vermessen werden.

Die Spektren wurden mittels der Seitenbandtechnik durch Einstrahlung der Audiofrequenz 900.0 Hz geeicht. Die Audiofrequenz ließ sich mit einem Hewlett-Packard Frequenzgenerator 200 CD erzeugen und mit einem H. P.-Dekadenzähler 521 C auf ± 0.02 Hz genau einstellen. Die Seitenbanden wurden vom jeweiligen Stannanprotonensignal erzeugt (Abbild. 1). Die Festlegung, welche Zinnisotopen-Proton-Kopplung den einzelnen Satelliten zuzuordnen ist, erfolgte eindeutig durch Messung der relativen Intensitäten; sie deckt sich vollkommen mit den Erwartungen, wenn man das gyromagnetische Verhältnis der Zinnisotope 117 und 119 berücksichtigt.

Die Genauigkeit der Ausmessung der Spektren wird auf ± 0.5 Hz geschätzt. Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten ließen sich nicht festlegen.

5) K. A. KOTSCHESCHKOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 996 [1929].

6) G. WITTIG, F. J. MEYER und G. LANGE, Liebigs Ann. Chem. **571**, 167 [1951].

7) H. G. KUIVILA, A. K. SAWYER und A. G. ARMONT, J. org. Chemistry **26**, 1426 [1961].

8) W. P. NEUMANN und H. NIERMANN, Liebigs Ann. Chem. **653**, 164 [1962].

9) G. W. SCHAEFFER und Sr. M. EMILIUS, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1203 [1954]; s.a. W. I. JOLLY, ebenda **83**, 335 [1961].