

HUBERT SCHMIDBAUR

Die NMR-Spektren der Hexamethylheterosilmethylene

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 7. September 1963)

Aus der Reihe der Hexamethylheterosilmethylene wurden die bisher unbekanntesten Glieder $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ dargestellt und analytisch sowie IR-spektroskopisch charakterisiert. Die NMR-Spektren der Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{X}(\text{CH}_3)_3$ mit $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ und Pb wurden aufgenommen und zugeordnet. Die systematischen Veränderungen der Bindungsverhältnisse in diesen Molekülen werden in Abhängigkeit vom Heteroatom X diskutiert.

Die Ergebnisse chemischer und spektroskopischer Untersuchungen an Hexaalkylheterosiloxanen vom Typ R_3SiOXR_3 ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) ermöglichten aufschlußreiche Aussagen über Struktur- und Bindungsverhältnisse in solchen Molekülen¹⁻⁴. Diese Arbeiten wurden inzwischen auf analoge Heterosilazan-Verbindungen des Typs $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NXR}_3$ ⁵ ausgedehnt und führten hier zu ähnlichen Resultaten^{4,5}. Besonders die Daten der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten der NMR-Spektren dieser Heterosiloxane und -silazane ergaben Hinweise auf die charakteristischen Umhybridisierungsvorgänge an den enthaltenen Elementen in Abhängigkeit vom Heteroatom X . Die fast alleinige Anwesenheit von Elementen mit „NMR-aktiven“ Isotopen (¹H, ¹³C, ²⁹Si, ¹¹⁷Sn, ¹¹⁹Sn und ²⁰⁷Pb) und die damit gegebene größere Zahl meßbarer Kopplungskonstanten erwiesen sich hier als besonders günstig⁶. Lediglich die Brückenelemente Sauerstoff und Stickstoff waren in die Spin-Spin-Wechselwirkungen nicht mit einbezogen und zur Charakterisierung ihrer Bindungsverhältnisse war man auf indirekte Schlüsse angewiesen.

Es erschien wünschenswert, die spektroskopischen Untersuchungen von Verbindungen mit $\text{Si}-\text{O}-\text{X}$ - und $\text{Si}-\text{N}-\text{X}$ -Brücken auch auf solche mit $\text{Si}-\text{C}-\text{X}$ -Struktureinheiten auszudehnen, bei denen für den Fall, daß das Brückenkohlenstoffatom Wasserstoffatome trägt, auch Spinwechselwirkungen entlang der Brücke $\text{Si}-\text{C}-\text{X}$ zu erwarten waren. Das Fehlen von freien Elektronenpaaren am Brückenatom ließ hier auch prinzipiell andere Bindungsverhältnisse vermuten.

1) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, Chem. Ber. **94**, 1138, 1349, 2137 [1961].

2) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2963 [1961].

3) H. SCHMIDBAUR und H. HUSSEK, J. Organometall. Chem., im Druck.

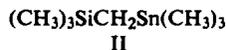
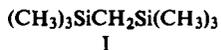
4) H. SCHMIDBAUR, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2336 [1963].

5) O. SCHERER und M. SCHMIDT, Angew. Chem. **75**, 642 [1963].

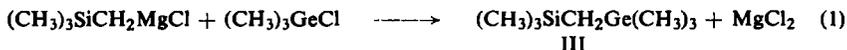
6) Über den Zusammenhang zwischen Kopplungskonstante und Hybridisierung bei metallorganischen Verb. vgl. u. a. J. R. HOLMES und H. D. KAESZ, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3903 [1961]; G. KLOSE, Ann. d. Phys. **9**, 262 [1962]; G. P. VAN DER KELEN, Nature [London] **193**, 1069 [1962]; E. A. V. EBSWORTH und J. J. TURNER, J. chem. Physics **36**, 2628 [1962]; C. S. JUAN und H. S. GUTOWSKY, J. chem. Physics **37**, 2198 [1962]; T. L. BROWN und G. L. MORGAN, Inorganic Chemistry **2**, 736 [1963]; H. FLITCROFT und H. D. KAESZ, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1377 [1963].

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER VERBINDUNGEN

Aus der Reihe der Hexamethylheterosilmethylene der Formel $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{X}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ und Pb) sind zwei Vertreter, nämlich diejenigen mit $\text{X} = \text{Si}$ bzw. Sn , seit längerer Zeit bekannt und ihre Darstellung sowie ihre Eigenschaften wurden mehrmals beschrieben^{7,8}. Während über Hexamethyl*disil*methylen (I) umfangreiches IR-spektroskopisches⁹ und, seit kurzem, NMR-spektroskopisches Material¹⁰ vorliegt, blieb Hexamethyl*stannosil*methylen (II) bisher spektroskopisch ohne Interesse.

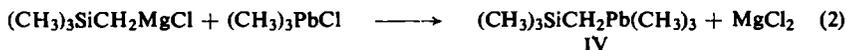


Zur Darstellung des fehlenden Hexamethyl*germanosil*methylens (III) und Hexamethyl*plumbosil*methylens (IV) setzten wir $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ ¹¹ und $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$ ¹² mit Trimethylsilylmethyl-magnesiumchlorid um. Die Reaktion nach Gl. (1) verlief in siedendem Diäthyläther nur sehr langsam und die Ausbeuten waren auch bei langen Reaktionszeiten unbefriedigend.



Gleichzeitig ablaufende Nebenreaktionen führten außerdem zu einer beträchtlichen Verunreinigung des Präparats, die durch wiederholte Destillation nur schwer zu beseitigen war.

Demgegenüber verlief die Umsetzung nach Gl. (2) unter vergleichbaren Bedingungen rasch und mit guten Ausbeuten:



IV war sofort spektroskopisch rein. Nach diesen qualitativen Befunden sowie diesbezüglichen Angaben in der Literatur verlaufen solche Grignardierungen, wohl vorwiegend auf Grund sterischer Effekte, mit zunehmendem Radius des Metallatoms X in $(\text{CH}_3)_3\text{XCl}$ mit steigender Geschwindigkeit ab.

Die physikalischen Konstanten der Verbindungen I–IV sind in Tab. 3 (Versuchteil) zusammengestellt. Ein Vergleich der entsprechenden Werte untereinander zeigt u. a. den erwarteten Anstieg der Siedepunkte mit steigendem Atomgewicht des Heteroatoms. Besonders bemerkenswert ist die beträchtliche Stabilität der Organobleiverbindung IV, die sich noch bei Normaldruck unzersetzt destillieren läßt. IV, eine farblose Flüssigkeit von süßlichem Geruch¹³, ist auch gegenüber Hydrolyse und Luftoxydation bis über 100° stabil. Die Eigenschaften des nach der Vorschrift von S. PAPETTI und H. W. POST^{8a}) erhaltenen II stimmten mit den Literaturangaben^{8a, b}) überein.

7) Über Hexamethyl*disil*methylen: L. H. SOMMER, G. M. GOLDBERG, J. GOLD und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **69**, 980 [1947]; L. H. SOMMER, F. A. MITCH und G. M. GOLDBERG, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2746 [1949].

8) Über Hexamethyl*stannosil*methylen: a) S. PAPETTI und H. W. POST, J. org. Chemistry **22**, 526 [1957]; b) D. SEYFERTH, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5881 [1957].

9) H. KRIEGSMANN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1088 [1957].

10) G. FRITZ, W. KEMMERLING, G. SONNTAG, H. J. BECHER, E. A. V. EBSWORTH und J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 10 [1963].

11) M. SCHMIDT und I. RUIDISCH, Z. anorg. allg. Chem. **311**, 331 [1961].

12) R. HEAP und B. C. SAUNDERS, J. chem. Soc. [London] **1949**, 2983.

13) IV ist vermutlich stark toxisch. Bei seiner Handhabung ist Vorsicht geboten!

Tab. I IR-Frequenzen (cm^{-1}) der Hexamethylheterosilmethylen

(CH_3) ₃ SiCH ₂ Si(CH_3) ₃ ¹⁾ I	(CH_3) ₃ SiCH ₂ Ge(CH_3) ₃ III	(CH_3) ₃ SiCH ₂ Sn(CH_3) ₃ II	(CH_3) ₃ SiCH ₂ Pb(CH_3) ₃ IV	Zuordnung
2967 st	2976 st	2958 st	2958 st	ν_{CH}
2906 schw	2923 m	2923 m	2915 m	
2873 schw			2915 schw	
1447 schw	1449 schw	1447 schw	1449 schw	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1422 schw	1408 schw	1408 schw	1408 schw	
1400 schw	1360 schw	1360 schw	1360 schw	
1351 schw				
1295 schw	1262 Sch	1298 schw	1293 schw	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3\text{Si}$
1251 sst	1251 sst	1262 st	1264 st	
	1242 st	1251 st	1250 sst	
—	1251 sst	1193 schw	1154 schw	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3\text{X}$
	1242 st			
1054 st*)	1050 sst	1006 sst	991 sst	$\nu_{\text{as}}\text{SiCX}$
1083 schw	1096 m	969 schw	952 schw	
	1030 m**)			
871 m	862 sst	862 sst	858 sst	$\rho\text{CH}_3\text{Si}$
846 sst	836 sst	834 sst	833 sst	
829 st				
—	823 Sch	768 sst	766 sst	$\rho\text{CH}_3\text{X}$
	810 Sch			
785 st	784 st			?
766 st	766 Sch	757 Sch	757 Sch	$\rho\text{CH}_3\text{Si}$
—	735 st	723 st	715 m	$\rho\text{CH}_3\text{X}$
732 schw				ρCH_2
687 m	689 m	689 m	687 m	$\nu_{\text{as}}\text{C}_3\text{Si}$

*) Zuordnung nach l. c.¹⁾ unsicher;

**) Verunreinigung.

INFRAROTSPEKTREN

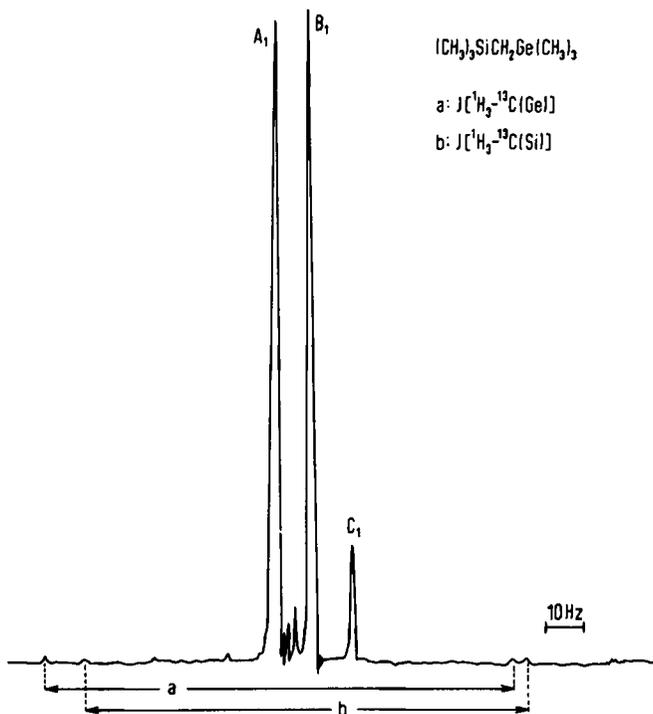
Zur weiteren Charakterisierung der Verbindungen II–IV haben wir ihre IR-Spektren im Bereich von 3–15 μ aufgenommen und die einzelnen Banden zugeordnet. In Tab. 1 sind die gefundenen Daten mit den von H. KRIEGSMANN⁹⁾ an I gemessenen Werten zusammengestellt.

Die IR-Spektren beweisen zusammen mit den Analysen und den NMR-Spektren die erwartete Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen. Die gleichmäßigen Verschiebungen einer Reihe von Banden in Abhängigkeit vom Heteroatom ($\nu_{as}\text{SiCX}$, $\delta\text{CH}_3\text{X}$, $\rho\text{CH}_3\text{Si}$, $\rho\text{CH}_3\text{X}$, $\nu_{as}\text{C}_3\text{Si}$) lassen systematische Änderungen der Bindungsverhältnisse erkennen. Diese sollen jedoch an Hand genauerer IR- und Raman-Messungen, vor allem im längerwelligen Bereich, an anderer Stelle diskutiert werden¹⁴⁾.

NMR-UNTERSUCHUNGEN

*Die Spektren*¹⁵⁾

a) Hexamethylgermanosilmethylen (III) weist im NMR-Spektrum unter normaler Auflösung erwartungsgemäß drei intensive Signale A_1 , B_1 und C_1 auf, deren Intensitäten sich in Übereinstimmung mit der Theorie wie 9:9:2 verhalten (Abbild. 1).



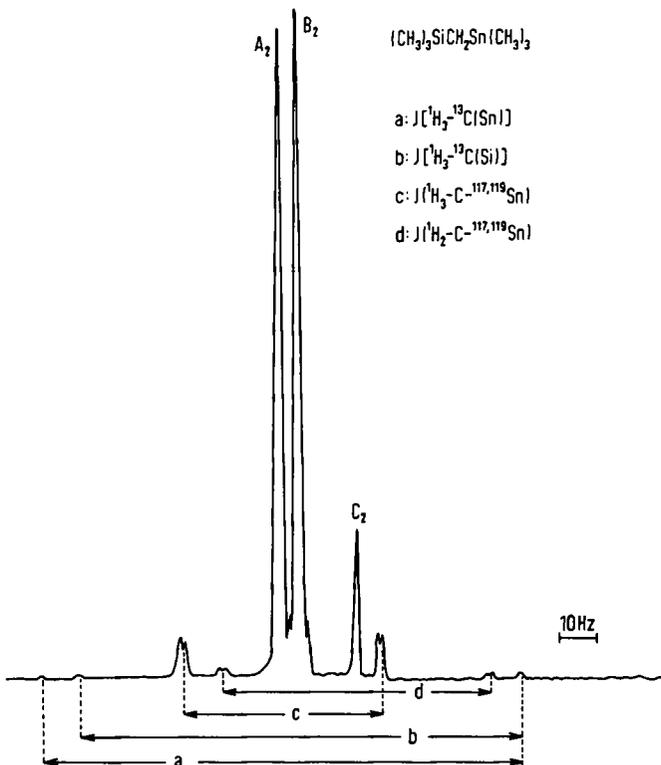
Abbild. 1. NMR-Spektrum des Hexamethylgermanosilmethylens (III)

¹⁴⁾ H. SCHMIDBAUR, in Vorbereitung.

¹⁵⁾ Varian A 60, 60 MHz (vgl. Beschreibung der Versuche).

Bei ausreichender Verstärkung werden auch die zu den Peaks A_1 und B_1 gehörenden Satellitenbanden sichtbar, die durch Spin-Spin-Wechselwirkung der Protonen mit den ^{13}C -Isotopen entstehen. Solche ^{13}C -Satelliten waren für C_1 wegen dessen geringerer Intensität und wegen der Gegenwart geringer Mengen schwer abtrennbarer Verunreinigungen (s. S. 271) bisher nicht meßbar. Unter hoher Auflösung ließen sich sowohl für B_1 wie auch für C_1 die aus der ^1H - C - ^{29}Si -Kopplung stammenden Seitenlinien feststellen und die Kopplungskonstanten messen. Dadurch ist die sichere Zuordnung der Signale möglich und A_1 muß den Methylgruppen am Germaniumatom, B_1 denen am Siliciumatom und C_1 der Methylengruppe zugeschrieben werden. Die gefundenen Intensitäten bestätigen diese Interpretation. Die Aufnahme des Spektrums von III in hoher Verdünnung in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als innerem Standard lieferte die in Tab. 2 angegebenen Werte der chemischen Verschiebung.

b) Hexamethylstannosilmethylen (II) zeigt infolge der Zinnisotope ^{117}Sn und ^{119}Sn ein etwas vielfältigeres Spektrum (Abbild. 2).

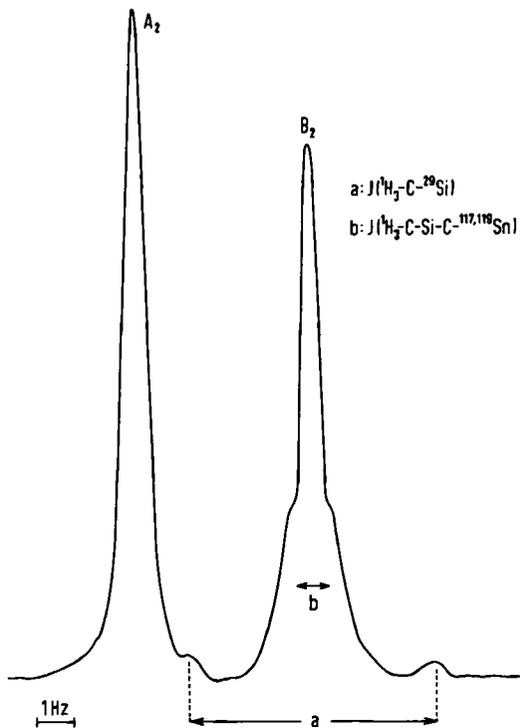


Abbild. 2. NMR-Spektrum des Hexamethylstannosilmethylens (II)

Man erkennt deutlich drei Hauptsignale A_2 , B_2 und C_2 , die von ^1H - ^{13}C -Satelliten begleitet sind. B_2 und C_2 zeigen zusätzlich bei hoher Auflösung die ^1H - ^{29}Si -Seitenbanden. A_2 und C_2 dagegen weisen noch je zwei weit intensivere Satellitendubletts auf,

die aus den Kopplungsvorgängen $^1\text{H-C-}^{117}\text{Sn}$ und $^1\text{H-C-}^{119}\text{Sn}$ resultieren. Das Satellitenpaar mit der etwas größeren Kopplungskonstante ist dem Vorgang $^1\text{H-C-}^{119}\text{Sn}$ zuzuordnen. Die Addition der Flächen der Satellitendoublets zu denen ihrer Hauptsignale ergibt für die einzelnen Protonensorten Gesamtflächen im erwarteten ganzzahligen Verhältnis $\Sigma A_2 : \Sigma B_2 : \Sigma C_2 = 9 : 9 : 2$. Dieses Ergebnis sowie die Anordnung der Seitenlinien gestatten die sichere Zuordnung aller Signale, wonach A_2 der Gruppe $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$, B_2 der Gruppe $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ und C_2 der CH_2 -Gruppe zuzuschreiben ist. Die zugehörigen Werte der chemischen Verschiebung und die Kopplungskonstanten sind in Tab. 2 aufgeführt.

Das Hauptsignal der Methylgruppen am Siliciumatom B_2 erweist sich bei hoher Auflösung als stark verbreitert und zeigt auf beiden Seiten deutliche Schultern (Abbild. 3).

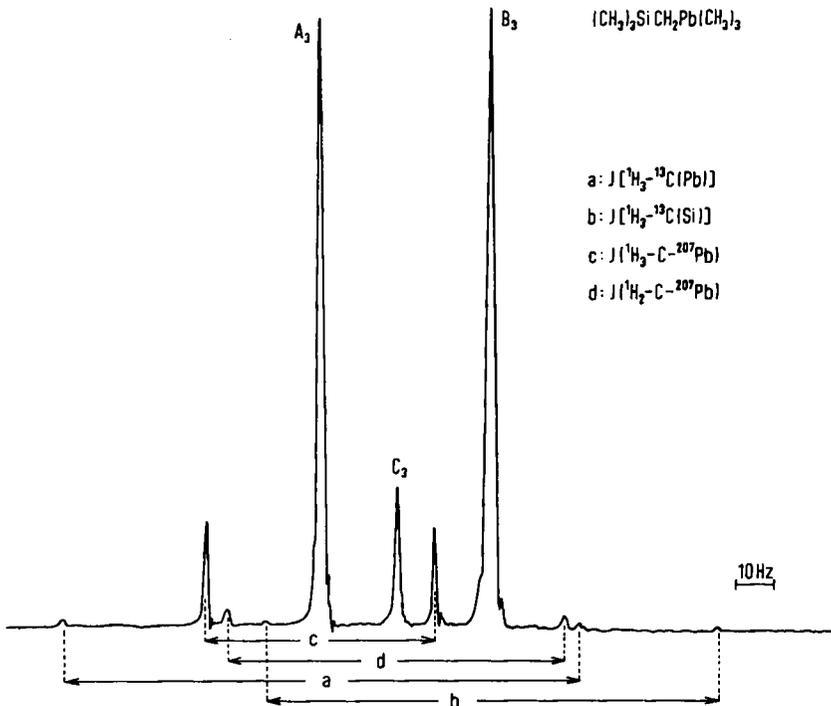


Abbild. 3. Protonensignal der Methylsilylprotonen im NMR-Spektrum von II bei hoher Auflösung

Diese Erscheinung muß auf die Überlagerung von Seitensignalen mit sehr kleiner Kopplungskonstante zurückgeführt werden, die sich auch auf Grund ihrer Intensität einer Spin-Spin-Wechselwirkung der Methylsilylprotonen mit den Isotopen $^{117},^{119}\text{Sn}$ ($^1\text{H-C-Si-C-}^{117,119}\text{Sn}$) über vier Bindungen hinweg zuschreiben lassen. Eine derartig weitreichende Kopplung über Siliciumatome hinweg wurde unseres Wissens bisher

nicht beobachtet, sie ist jedoch entlang von C-C-C-Sn-Ketten bekannt¹⁶⁾. Der Effekt ist bei der Bleiverbindung IV noch ausgeprägter.

c) Das Spektrum von Hexamethylplumbosilmethylen (Abbild. 4) ist gegenüber dem von II wegen des Vorhandenseins von nur einem Metallisotop mit Spin $1/2$ (^{207}Pb) wieder etwas vereinfacht.

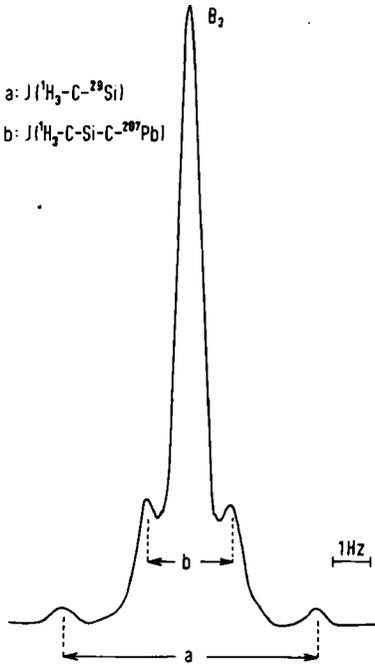


Abbild. 4. NMR-Spektrum des Hexamethylplumbosilmethylens (IV)

Die Hauptsignale A_3 und B_3 sind durch ihre aus der Wechselwirkung $^1\text{H}-\text{C}-^{207}\text{Pb}$ bzw. $^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}$ stammenden Satellitenlinien eindeutig den Gruppen $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ zuzuordnen. Auch die schwachen Seitenbanden der $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -Kopplung sind in beiden Fällen leicht auffindbar. Das Signal C_3 ist gemäß dem Auftreten von $^1\text{H}-\text{C}-^{207}\text{Pb}$ - und von $^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}$ -Seitenlinien den Protonen der Methylenbrücke zuzuschreiben. Wie im Falle von C_1 bei Verbindung III sind die ^{13}C -Satelliten von C_3 nicht mit Sicherheit zu beobachten. Die Summen der Intensitäten von Hauptsignalen und Satelliten ergeben in guter Näherung das geforderte Verhältnis 9 : 9 : 2.

Signal B_3 zeigt bei hoher Auflösung ein zusätzliches Satellitenpaar, das sehr dicht am Hauptsignal angeordnet ist (Abbild. 5) und sich mit diesem teilweise überlagert. Die Kopplungskonstante dieser Linien, die dem „long-range-coupling“ $^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-\text{C}-^{207}\text{Pb}$ zuzuordnen sind, ist hier genau meßbar (Tab. 2).

¹⁶⁾ G. KLOSE, persönliche Mitteilung.



Abbild. 5.
Protonensignal der Methylsilylprotonen
im NMR-Spektrum
von Hexamethylplumbosilmethylen IV
bei hoher Auflösung

Diskussion

Beim Versuch einer Interpretation der NMR-Spektren der Verbindungen I–IV hinsichtlich der Polarität der einzelnen Bindungen und der relativen Elektronegativitäten der Elemente Si, Ge, Sn und Pb liegt es nahe, sich vor allem auf die Werte der chemischen Verschiebung zu stützen, die ja ein direktes Maß für die Elektronendichte in der Umgebung der Protonen darstellt. Da jedoch die „elektronenanziehende Wirkung“¹⁷⁾ eines Elementes stark von der Hybridisierung seiner Orbitale abhängt, können solche Betrachtungen zu wenig zuverlässigen Ergebnissen führen, wenn nicht gleichzeitig die Umhybridisierungsvorgänge an den beteiligten Atomen ausreichend berücksichtigt werden. So kann man zwar von der chemischen Verschiebung der NMR-Spektren der Tetramethylverbindungen der Elemente der 4. Hauptgruppe direkt auf eine innerhalb der Reihe alternierende Elektronegativität ($C > Pb \gg Ge > Sn > Si$)¹⁸⁾ dieser Elemente schließen; dieses Ergebnis widerspricht jedoch einer ganzen Reihe von anderen Befunden und muß deshalb bezweifelt werden^{3, 19–23)}. Die starke Zu-

17) "The power of an atom to attract electrons to itself": L. PAULING, in "The Nature of the Chemical Bond", 2. Aufl., S. 58, Oxford University Press, London 1950.

18) A. L. ALLRED und E. G. ROCHOW, J. inorg. nuclear Chem. 5, 269 [1958]; A. L. ALLRED, ebenda 17, 215 [1961].

19) R. S. DRAGO, J. inorg. nuclear Chem. 15, 237 [1960].

20) D. SEYFERTH und N. KAHLER, J. Amer. chem. Soc. 82, 1080 [1960].

21) R. W. BOTT, C. EABORN, K. C. PANDE und T. W. SWADDLE, J. chem. Soc. [London] 1962, 1217.

22) T. N. SRIVASTAVA und M. ONYSZCHUK, Canad. J. Chem. 41, 1244 [1963].

23) A. DAVISON, J. A. MCCLEVERTY und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1963, 1133.

nahme des Wertes der Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ in diesen Verbindungen beim Übergang von Si über Ge und Sn zu Pb als Zentralatom gibt einen wichtigen Hinweis auf die dabei tatsächlich auftretenden Änderungen der Hybridisierung der Kohlenstoffatome, die keineswegs derjenigen im sp^3 -hybridisierten Methan [$J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 125 \text{ Hz}$] entspricht, und deren Beitrag zur chemischen Verschiebung sich nicht exakt genug in Rechnung stellen läßt.

Analoge Verhältnisse werden bei den Werten der Methylprotonen am Heteroatom X in den Verbindungen II–IV angetroffen [$\delta\text{CH}_3\text{X}$ und $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ in Tab. 2]. Während sich die $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten mit steigendem Radius des Zentralatoms X gleichsinnig ändern, wird für $\delta\text{CH}_3\text{X}$ ein Alternieren innerhalb der Reihe beobachtet, das auch größenordnungsmäßig dem bei den Tetramethylverbindungen entspricht. Daraus ist ersichtlich, daß sich die Substitution eines Wasserstoffatoms in $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (Ge, Sn, Pb) durch eine Trimethylsilylgruppe auf die Bindungsverhältnisse in den übrigen Methylgruppen am Heteroatom nur geringfügig auswirkt. Die gute Übereinstimmung der zugehörigen Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}_3-\text{C}-^{29}\text{Si})$, $J(^1\text{H}_3-\text{C}-^{117},^{119}\text{Sn})$ und $J(^1\text{H}_3-\text{C}-^{207}\text{Pb})$ mit denen von $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (Sn, Pb) bestätigt diese Annahme.

Die δ -Werte der Methylgruppen an den Siliciumatomen in I–IV ($\delta\text{CH}_3\text{Si}$) weisen nur äußerst geringfügige Differenzen in der chemischen Verschiebung auf, die sich in der Größenordnung von nur $\pm 1 \text{ Hz}$ (!) bewegen. Obwohl speziell diese Werte von uns sehr genau gemessen wurden, so daß eine Genauigkeit von etwa $\pm 0.05 \text{ Hz}$ gewährleistet sein dürfte, erscheint eine Interpretation dieser feinen Unterschiede hinsichtlich des induktiven Effekts der Heteroatome nicht vertretbar, da sich auch Anisotropie-Nachbargruppeneffekte dafür verantwortlich machen lassen. Das gleiche gilt erwartungsgemäß für die zugehörigen Kopplungskonstanten $J[^1\text{H}-^{13}\text{C}(\text{Si})]$ und $J(^1\text{H}_3-\text{C}-^{29}\text{Si})$.

An den Methylenprotonen werden dagegen sowohl bei der chemischen Verschiebung als auch bei den Kopplungskonstanten weit stärkere Effekte beobachtet. So erscheinen diese Signale bei I, III und II gegenüber denen der Verbindungen $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (Ge, Sn) deutlich nach höheren Feldstärken verschoben (I, III und II lassen sich theoretisch durch Substitution eines H-Atoms in Tetramethylsilan gegen eine $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ (Ge, Sn)-Gruppe ableiten). Die Verschiebung entspricht gut den im Vergleich zum Wasserstoffatom geringeren Elektronegativitäten von Silicium, Germanium und Zinn. Dem reinen Polarisierungseffekt sind aber auch hier Umhybridisierungsvorgänge überlagert, weil die einzelnen Heteroatome dem Brückenkohlenstoffatom den jeweils für sie günstigsten Bindungszustand aufzuzwingen versuchen, was zu dem bereits erwähnten Alternieren der Verschiebungswerte δCH_2 führt. Ein besonders auffallendes Beispiel hierfür ist das Bleiderivat IV, bei dem die CH_2 -Resonanz trotz kräftiger positiver Verschiebung auf der Seite geringerer Feldstärken des $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Signals liegt.

Die beim Übergang von I nach IV beobachtete systematische Abnahme der Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}_2-\text{C}-^{29}\text{Si})$ entspricht einem solchen Wechsel der Bindungsverhältnisse am Brücken-C-Atom und den mit abnehmender Elektronegativität von X zunehmenden p-Anteilen seiner (nicht auf X gerichteten) Orbitale (vgl. dazu auch $J(^1\text{H}_2-^{13}\text{C})$ bei I und II !). Besonders bemerkenswert sind schließlich die bei II und

IV gegenüber $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ (Pb) jeweils stark erhöhten Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}_2\text{-C-}^{117, 119}\text{Sn})$ und $J(^1\text{H}_2\text{-C-}^{207}\text{Pb})$, die sich in gleicher Weise, aber mit zunehmenden s-Anteilen der betroffenen Orbitale des Brücken-C-Atoms, erklären lassen⁶⁾.

Es ist interessant, daß für III, II und IV die Differenzen der chemischen Verschiebungen der Methylgruppen am Heteroatom und der Methylengruppen praktisch konstant sind (Ge 20.6; Sn 20.6; Pb 20.0), so daß sich also der induktive Effekt der Trimethylsilylgruppe als konstant erweist. (III, II und IV entstehen formal durch Substitution eines H-Atoms in $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$ (Sn, Pb) gegen die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe.) Die merklich erniedrigte Differenz $\delta(\text{CH}_3\text{Si}) - \delta(\text{CH}_2\text{Si})$ bei I läßt hier die Ausbildung von π -Bindungsanteilen für die $\text{Si}-\overset{\text{C}}{\text{---}}-\text{Si}$ -Brücke vermuten, die die Polarität der entstehenden $\text{Si}-\text{C}$ -Bindung teilweise kompensiert. Dieser $d_\pi - p_\pi$ -Effekt ist bei den entsprechenden Siloxan- und Silazanverbindungen viel stärker ausgeprägt. Die Kopplungskonstanten zeigen keine solchen einfachen Beziehungen.

Herrn Prof. Dr. M. SCHMIDT bin ich für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für das zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer und Frl. Dr. I. RUIDISCH für die Überlassung von Trimethylchlorgerman zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (I) wurde hinsichtlich der Darstellung und der Eigenschaften ausführlich beschrieben. Diese sowie die spektroskopischen Literaturangaben konnten wir im Rahmen dieser Arbeit fast ausnahmslos bestätigen^{7,9, 10)}.

Darstellung von III, II und IV

a) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ (III): Der 15. Tl. (1.35 mMol) einer aus 25.0 g (0.20 Mol) *Chlormethyltrimethylsilan* und 5.0 g (0.20 Mol) *Magnesiumspänen* in 150 ccm Diäthyläther dargestellten *Grignard-Lösung*⁷⁾ wurde in einem 30-ccm-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr allmählich unter Rühren mit 2.05 g (1.33 mMol) *Trimethylchlorgerman*¹¹⁾ in 10 ccm Äther versetzt. Die Apparatur war mit einem Trockenrohr verschlossen und mit trockenem Stickstoff gefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Tage unter Rühren gekocht, wobei sich immer mehr Magnesiumchlorid ausschied. Nach dem Erkalten wurde unter Eiskühlung mit 15 ccm Eiswasser versetzt, mit verd. Salzsäure angesäuert, nach dem Lösen des Niederschlags die Ätherschicht abgetrennt, die Wasserphase 2 mal mit 5 ccm Äther extrahiert und die Ätherauszüge über eine Mikrokolonne destilliert. Das bei 120–145°/740 Torr übergelende, unreine Produkt wurde bei 0°/1 Torr von flüchtigen Anteilen befreit und nochmals fraktioniert: Sdp.₂₀ 38–42°, Sdp.₇₄₀ 139°. Trotz guter Analysenwerte zeigten IR- und NMR-Spektrum deutlich einige geringe Verunreinigungen. Ausb. 1.12 g (42% d. Th.).

$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{GeSi}$ (204.9) Ber. C 41.03 H 9.84 Gef. C 40.92 H 9.63

b) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ (II) wurde nach Literaturangaben hergestellt und stimmte in den Eigenschaften mit den früher gefundenen Werten überein⁸⁾.

$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{SiSn}$ (251.3) Ber. C 33.49 H 8.03 Gef. C 33.79 H 8.05

c) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ (IV): IV wurde analog III aus $\frac{1}{5}$ (4.0 mMol) obiger *Grignard-Lösung* und 11.5 g *Trimethylchlorplumban*¹²⁾ hergestellt und nach 24 Stdn. aufgearbeitet. Die Reinigung bereitete keine Schwierigkeiten. Sdp._{1.5} 36°. Ausb. 10.9 g (80% d. Th.).

$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{PbSi}$ (339.5) Ber. C 24.77 H 5.94 Gef. C 25.04 H 5.58

Tab. 3. Schmelz- und Siedepunkte der Hexamethylheterosilmethylene

Verbindung	Sdp. (°C/Torr)	Schmp. (°C)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	125	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	139/740	—74
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	59/10; 161/740	—78
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$	36/1.5; 179/740	—68

IR-Spektren: Zur Aufnahme der IR-Spektren wurden die flüssigen Substanzen in kapillarer Schicht zwischen NaCl-Platten gebracht und im Bereich von 3–15 μ vermessen (Perkin-Elmer-Infracord-Spektrometer).

NMR-Spektren: (Varian A 60, 60 MHz. Alle Aufnahmen erfolgten bei Raumtemperatur und nach vorhergehendem Eichen der Bereiche mit einer Benzol/Tetramethylsilanprobe bekannter gegenseitiger Verschiebung.) Zunächst wurde das Spektrum der Reinsubstanz unter normaler Auflösung (1 cm = 10 Hz) aufgenommen und bei ausreichender Verstärkung die relative Lage der Hauptsignale zueinander und die Lage der Satellitensignale, mit Ausnahme der ^1H - ^{29}Si -Linien, bestimmt. Unter hoher Auflösung (1 cm = 1 Hz) wurde anschließend die Lage der ^1H - ^{29}Si -Satelliten festgestellt; die zugehörigen Kopplungskonstanten wurden jeweils (je nach Streuung) 5–10 mal gemessen, um etwaige Geräteschwankungen auszugleichen und die ausreichende Genauigkeit von ± 0.05 Hz zu erzielen. Zur Bestimmung der chemischen Verschiebungen wurden die Substanzen zu 5 ± 1 Gew.-% in NMR-reinem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die Lösungen zu 5 ± 3 Gew.-% mit Tetramethylsilan versetzt und vermessen. Die dabei gefundene Lage der Signale zueinander zeigte im allgemeinen gegenüber der bei Reinsubstanzen gefundenen keine wesentlichen Unterschiede und somit praktisch keine Lösungsmittelleffekte. Auch bei weiterer Verdünnung auf ca. 1% waren keine Verschiebungen mehr festzustellen. Sehr kleine Werte der chemischen Verschiebung wurden bei hoher, die übrigen bei normaler Auflösung aufgenommen.