

## HUBERT SCHMIDBAUR

## Die PMR-Spektren der Methylsilane und -germane

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

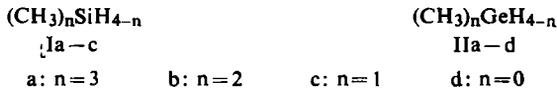
(Eingegangen am 24. Dezember 1963)

Die Protonenresonanzspektren der Verbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{H}_3\text{CSiH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{GeH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$ ,  $\text{H}_3\text{CGeH}_3$  und  $\text{GeH}_4$  wurden aufgenommen und die Werte der chemischen Verschiebung sowie die Kopplungskonstanten  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ ,  $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$ ,  $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$ ,  $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-^1\text{H})$  und  $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{Ge}-^1\text{H})$  bestimmt. Die Ergebnisse wurden vergleichend diskutiert und nach Möglichkeit zu den Struktur- und Bindungsverhältnissen dieser Verbindungen in Beziehung gesetzt. Ein direkter Zusammenhang zwischen Bindungslängen und Kopplungskonstante  $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}(\text{Ge})-^1\text{H})$  wurde aufgefunden.

PMR-Spektroskopischen Untersuchungen an Verbindungen der Elemente der vierten Gruppe wird in jüngster Zeit zur Klärung fundamentaler Probleme, wie etwa der relativen Elektronegativität dieser Elemente<sup>1-12)</sup> oder des  $d_\pi$ - $p_\pi$ -Bindungsprinzips<sup>13-19)</sup>, steigende Bedeutung beigemessen. Die bisher erreichten Ergebnisse haben allerdings auch manches zur Verwirrung der Ansichten beigetragen, so daß in Zukunft wohl nur aus einer größeren Fülle von Tatsachenmaterial eine wirkliche Klärung der einzelnen Fragen zu erwarten ist<sup>20-23)</sup>.

- 1) A. L. ALLRED und E. G. ROCHOW, *J. inorg. nuclear Chem.* **5**, 264 [1958].
- 2) R. S. DRAGO, *J. inorg. nuclear Chem.* **15**, 237 [1960].
- 3) H. SPIESECKE und W. G. SCHNEIDER, *J. chem. Physics* **35**, 722 [1961].
- 4) N. A. MATVIYOFF und R. S. DRAGO, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2578 [1963].
- 5) W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN und J. A. POPLÉ, *J. chem. Physics* **38**, 601 [1963].
- 6) H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.* **97**, 270 [1964]; H. SCHMIDBAUR und H. HUSSEK, *J. organometall. Chem.* **1**, 235, 244, 257 [1964].
- 7) C. JUAN und H. S. GUTOWSKY, *J. chem. Physics* **37**, 2198 [1962].
- 8) D. E. WEBSTER, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 5132.
- 9) a) M. L. KHIKEL, A. N. EGOROV, N. A. ZADOROSHNIJ, V. A. PONOMARENKO, G. A. RAZUVAEV und A. D. PETROV, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abteil. chem. Wiss.* **1963**, 11 302.  
b) A. N. EGOROV, M. L. KHIKEL, V. A. PONOMARENKO, G. Y. ZUEVA, S. S. SVIREZHEVA und G. A. RAZUVAEV, ebenda **1963**, 1865.
- 10) K. V. VLADIMIRSKII, G. Y. ZUEVA und B. A. LABZOV, *Optika i Spektroskopiya* **12**, 522 [1962]; *C. A.* **57**, 5493f [1962].
- 11) A. A. BOTHNER-BY und R. GLICK, *J. chem. Physics* **25**, 362 [1956].
- 12) J. E. DRAKE und W. L. JOLLY, *J. chem. Physics* **38**, 1033 [1963], vgl. auch *C. A.* **58**, 2042 [1963].
- 13) M. P. BROWN und D. E. WEBSTER, *J. phys. Chem.* **64**, 698 [1960].
- 14) R. T. HOBGOOD, J. H. GOLDSTEIN und G. S. REDDY, *J. chem. Physics* **35**, 2038 [1961].
- 15) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1069 [1962].
- 16) H. SCHMIDBAUR, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2336 [1963] und *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 17) E. A. V. EBSWORTH und J. J. TURNER, *J. chem. Physics* **36**, 2628 [1962] und *J. phys. Chem.* **67**, 805 [1963].
- 18) E. A. V. EBSWORTH und S. G. FRANKISS, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 1518 [1963] und *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3516 [1963].
- 19) E. SCHNELL und E. G. ROCHOW, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4178 [1956].
- 20) a) H. DREESKAMP, *Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.]*, Neue Folge **38**, 121 [1963].  
b) H. DREESKAMP, *Z. Naturforsch.* **19a**, 139 [1964].
- 21) G. W. REEVES und E. J. WELLS, *Canad. J. Chem.* **41**, 2698 [1963].
- 22) G. W. SMITH, *J. chem. Physics* **39**, 2031 [1963].
- 23) J. HINZE und H. H. JAFFE, *J. phys. Chem.* **67**, 1501 [1963].

Im Zusammenhang mit den genannten Problemen sollten vor allem von den Hydriden der Elemente verlässliche Resultate zu erwarten sein; die Untersuchungen haben sich deshalb neuerdings meist auf diese Verbindungen konzentriert. Bisher wurden jedoch ausschließlich einige Hydridverbindungen des Kohlenstoffs, Siliciums<sup>7-10,12,17,18</sup>, Zinns<sup>24-26</sup> und Bleis<sup>24,25</sup> in die Arbeiten mit einbezogen, während PMR-Spektren von Germaniumhydriden, abgesehen vom Spektrum des Monogermans<sup>12,20b,27</sup>, u. W. nicht untersucht sind. Die vorliegende Arbeit berichtet über die Ergebnisse unserer PMR-Untersuchungen an den homologen Methylgermanen und -silanen des Typs  $(\text{CH}_3)_n\text{GeH}_{4-n}$  bzw.  $(\text{CH}_3)_n\text{SiH}_{4-n}$  ( $n = 0-4$ ) und soll damit fehlendes wichtiges Vergleichsmaterial von Verbindungen mit Ge-H- und Si-H-Bindungen liefern. Wir haben die bezeichneten Silane in die Arbeit mit einbezogen, weil die diesbezüglichen Angaben in der Literatur Vollständigkeit vermissen lassen<sup>8-10,18</sup> und nicht unter vergleichbaren Bedingungen erarbeitet worden sind<sup>28</sup>). Der glückliche Umstand, daß für einen Großteil der genannten Verbindungen mit Hilfe von Mikrowellen- bzw. Infrarotuntersuchungen sehr genaue Strukturanalysen ausgeführt worden sind<sup>29-37</sup>), sollte für die Interpretation der PMR-Spektren von besonderem Vorteil sein.



#### DIE SPEKTREN

##### *Trimethylsilan und -german (Ia, IIa), („Hetero-isobutane“)*

Die PMR-Spektren von Ia und IIa weisen bei normaler Intensität und Auflösung zwei Multiplettsysteme auf, die sich zusammen jeweils als  $A_9Z$ -Systeme erster Ordnung interpretieren lassen. Die Intensitäten der bei niedrigeren Feldstärken liegenden Dezettensignale (Z) der Hydridwasserstoffatome stehen zu denjenigen der Dublettsignale ( $A_9$ ) der Methylgruppen im erwarteten Verhältnis von 1:9. Bei hoher Auflösung erscheinen im Spektrum von Ia zusätzlich die symmetrisch angeordneten Satellitensysteme gleicher Multiplizität, die durch die Spin-Spin-Kopplung  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  bzw.

- <sup>24</sup>) a) N. FLITCROFT und H. D. KAESZ, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1377 [1963]. b) H. C. CLARK, J. T. KWON, L. W. REEVES und E. J. WELLS, Canad. J. Chem. **41**, 3005 [1963].  
<sup>25</sup>) R. DUFFY, J. FEENEY und A. K. HOLLIDAY, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1144.  
<sup>26</sup>) E. AMBERGER, H. P. FRITZ, C. G. KREITER und M. R. KULA, Chem. Ber. **96**, 3270 [1963].  
<sup>27</sup>) a) K. M. MACKEY, unveröffentlicht. Zitat in E. A. V. EBSWORTH: „Volatile Silicon Compounds“, S. 16, Pergamon, Oxford, 1. Aufl. 1963. b) P. E. POTTER, L. PRATT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] **1964**, 524.  
<sup>28</sup>) Es wurden durchweg andere Lösungsmittel und Standardsubstanzen verwendet, so daß eine Umrechnung auf die hier gewählten Standardbedingungen nur mit großen Unsicherheitsfaktoren möglich ist. Die Kopplungskonstanten wurden meist überhaupt nicht gemessen.  
<sup>29</sup>) J. E. GRIFFITHS, J. chem. Physics **38**, 2879 [1963].  
<sup>30</sup>) A. J. BARCHUKOV und A. M. PROKHOROV, Optika i Spectroskopiya **4**, 799 [1958]; **5**, 530 [1958]; C. A. **52**, 15875 [1958] und **53**, 2786 [1959].  
<sup>31</sup>) V. W. LAURIE, J. chem. Physics **30**, 1210 [1959].  
<sup>32</sup>) R. W. KILB und L. PIERCE, J. chem. Physics **27**, 108 [1957].  
<sup>33</sup>) R. E. WILDE, J. molecular Spectroscopy **8**, 427 [1962].  
<sup>34</sup>) M. RANDIC, Spectrochim. Acta [London] **18**, 115 [1962].  
<sup>35</sup>) D. R. LIDE, J. chem. Physics **19**, 1605 [1951].  
<sup>36</sup>) L. PIERCE, J. chem. Physics **34**, 498 [1960].  
<sup>37</sup>) L. PIERCE und D. H. PETERSEN, J. chem. Physics **33**, 907 [1960].

$^1\text{H-C-}^{29}\text{Si}$  entstehen. Bei Ia und IIa wird das Resonanzdublett der Methylgruppen darüberhinaus von  $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ -Satelliten begleitet. Aus sämtlichen Multiplietlinien folgt für Ia und IIa jeweils die Kopplungskonstante  $J(^1\text{H-C-Si-}^1\text{H})$  bzw.  $J(^1\text{H-C-Ge-}^1\text{H})$  (s. Tab. 1).

*Dimethylsilan und -german (Ib, IIb), („Heteropropane“)*

Die Spektren von Ib und IIb lassen sich folgerichtig  $A_6Z_2$ -Systemen zuordnen. Die wiederum bei niedrigeren Feldstärken liegenden Hydridsignale erscheinen nunmehr, entsprechend der Multiplizitätsregel, als Septettsysteme und die Signale der Methylprotonen als Triplettsysteme ( $A_6$ ) im erwarteten Intensitätsverhältnis 2:6. Bei der Silanverbindung Ib treten wieder die  $^1\text{H-C-}^{29}\text{Si}$ -Satellitenmultipletts, bei Ib und IIb die  $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ -Seitenlinien auf und erlauben, wie bei Ia und IIa, die Bestimmung der Kopplungskonstanten  $J(^1\text{H-}^{29}\text{Si})$ ,  $J(^1\text{H-C-}^{29}\text{Si})$  und  $J(^1\text{H-}^{13}\text{C})$  (s. Tab. 1).

*Monomethylsilan und -german (Ic, IIc), („Heteroäthane“)*

In Übereinstimmung mit der Theorie zeigen Ic und IIc im PMR-Spektrum je zwei flächengleiche Quartettsysteme ( $A_3Z_3$ ), die von Satelliten begleitet sind. Letztere ermöglichen die sichere Zuordnung der Signale zu  $\text{H}_3\text{C}$  bzw.  $\text{H}_3\text{Si}$ , Ge.

*Monogerman (II d)*

Die kalt gesättigte Lösung von II d in Tetrachlorkohlenstoff liefert nur ein scharfes Protonensignal bei  $-196$  Hz (60 MHz), bezogen auf Tetramethylsilan \*).

Diese Lösung trübt sich jedoch bald bei Raumtemperatur, rascher beim Erwärmen, und scheidet einen intensiv gelben Niederschlag ab. Wiederholte PMR-Messungen an solchen gealterten Proben zeigen deutlich das Verschwinden des Signals von II d; an seine Stelle treten die leicht zuzuordnenden Signale des Chloroforms ( $-443$  Hz) und Methylenchlorids ( $-320$  Hz). Bei  $25^\circ$  setzt sich II d im Laufe von 48 Stunden nahezu vollständig mit dem Lösungsmittel zu  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  um.

Das gelbe Produkt soll präparativ und analytisch noch näher untersucht werden. Die schon länger bekannte Reaktion des Monosilans mit  $\text{CCl}_4$  läuft interessanterweise weit heftiger, jedoch vermutlich analog ab<sup>38)</sup>.

Die relativ geringe Konzentration von II d in  $\text{CCl}_4$  verhindert die Beobachtung der wahrscheinlich vorhandenen Satellitensignale der  $^1\text{H-}^{73}\text{Ge}$ -Kopplung, die als Dezett zu erwarten wären ( $I_{\text{Ge}} = 9/2!$ ). Ihr Auftreten im Spektrum von  $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$  in Form einer  $^1\text{H-C-}^{73}\text{Ge}$ -Wechselwirkung wurde kürzlich von anderer Seite beschrieben<sup>22, 39)</sup>. Im Spektrum von gasförmigem  $\text{GeH}_4$  ließen sich diese Satellitensignale bisher ebenfalls nicht feststellen<sup>27) \*</sup>. Bei den Verbindungen II a–c sind sie wegen der niedrigen Symmetrie der Ligandenanordnung nicht zu erwarten. Wir haben für die Verbindungen Ia–c und II a–d die Werte der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten unter Standardbedingungen gemessen und in Tab. 1 zusammengestellt. Die der Literatur entnommenen Werte analoger Zinnverbindungen und des Trimethylplumbans<sup>24, 25)</sup> sind zum Vergleich mit aufgeführt.

<sup>38)</sup> C. H. VAN DYKE und A. G. MACDIARMID, J. inorg. nuclear Chem. **25**, 1503 [1963].

<sup>39)</sup> Varian Assoc., Privatmitteilung.

\* Anm. b. d. Korr.: H. DREESKAMP fand inzwischen<sup>20b)</sup> für flüssiges  $\text{GeH}_4$  bei  $-30^\circ$   $\delta = -195$  und  $J(^1\text{H-}^{73}\text{Ge}) = 97.6$  [Hz]. G. WILKINSON et al.<sup>27b)</sup> geben für  $\text{GeH}_4$  in Cyclohexan dagegen  $\delta = -202$  [Hz] an (vgl. dazu<sup>28)</sup>).

Tab. 1. Chemische Verschiebungen  $\delta$  und Kopplungskonstanten  $J$  der PMR-Spektren der Methylsilane und -germane sowie einiger Vergleichssubstanzen<sup>24, 25)</sup>

Nr.	Verbindung	Chemische Verschiebung [Multiplizität]		Kopplungskonstante			
		$\delta^{(X)H}$ (X = Si, Ge, Sn, Pb)	$\delta(C)H$	$J^{(1H-C-X-1H)}$	$J^{(1H-13C)}$	$J^{(1H-X)}$	$J^{(1H-C-X)}$
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si		-0.0[1]		118.5		6.78
Ia	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiH	-240.0[10]	-4.5[2]	3.8	120.0	190 <sup>a)</sup>	(7.50) <sup>a, b)</sup>
Ib	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	-229.4[7]	-8.5[3]	4.28	122.0	190 <sup>a)</sup>	(7.70) <sup>a, b)</sup>
Ic	CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	-215.0[4]	-11.6[4]	4.72	122.5	194.2 <sup>a)</sup>	
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Ge		-7.6[1]		125		
IIa	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> GeH	-235.0[10]	-12.8[2]	3.40	127		
IIb	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GeH <sub>2</sub>	-223.5[7]	-17.3[3]	3.95	(128.5)		
IIc	CH <sub>3</sub> GeH <sub>3</sub>	-209.5[4]	-21.0[4]	4.33	(129.0)		
IId	GeH <sub>4</sub>	-196.0[1]					
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Sn		-4.2[1]		128.0		54.3 <sup>c)</sup> 52.0 <sup>d)</sup>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnH	-284.0[10]	-10.8[2]	2.37	128.5	1744 <sup>c)</sup> 1664 <sup>d)</sup>	56.5 <sup>c)</sup> 54.5 <sup>d)</sup>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub>	-285.6[7]	-10.2[3]	2.55	(126.5)	1758 <sup>c)</sup> 1682 <sup>d)</sup>	58.0 <sup>c)</sup> 55.5 <sup>d)</sup>
	CH <sub>3</sub> SnH <sub>3</sub>	-248.4[4]	-16.2[4]	2.70	130.0	1852 <sup>c)</sup> 1770 <sup>d)</sup>	~62 <sup>c, d)</sup>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Pb		-52.2[1]		132.5 133		60.5 <sup>e)</sup>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PbH	-460.8[10] (-421.2) <sup>25)</sup>	-51.0[2] (-18.0) <sup>25)</sup>	1.47	136	2379 <sup>c)</sup>	66.7 <sup>e)</sup> 68.0 <sup>e, 25)</sup>

Alle Werte in Hz bei 60 MHz. Negative Werte geben die Lage des Signals bei niedrigeren Feldstärken, bez. auf den inneren Standard Tetramethylsilan, an. a) X = <sup>29</sup>Si; b) wegen Überlagerungen nicht mit Sicherheit meßbar; c) X = <sup>119</sup>Sn; d) X = <sup>117</sup>Sn; e) X = <sup>207</sup>Pb.

## DISKUSSION

Eine Überprüfung der Daten in Tab. 1 läßt leicht einige systematische Änderungen, gleichzeitig aber auch überraschende Unstetigkeiten entsprechender Größen erkennen. Es erscheint angebracht, zur Interpretation der Daten vor allem die Strukturgegebenheiten der betrachteten Moleküle heranzuziehen, soweit diese bisher bekannt sind<sup>29-37)</sup>. Zu diesem Zweck sind in Tab. 2 die Bindungslängen und -winkel einiger Methylsilane, -germane und -stannane wiedergegeben.

Die Werte der Atomabstände in Ia-c zeigen bei vergleichender Betrachtung eine besonders auffallende Übereinstimmung und lassen praktisch identische Bindungsverhältnisse vermuten. Diese Annahme wird durch die sich nur um maximal 1°36' (!) unterscheidenden Bindungswinkel stark gestützt, wenngleich hier immerhin eine (minimale) systematische Änderung feststellbar ist. Die nur geringfügigen Abweichungen vom Tetraederwinkel (<1°) sichern die durchweg fast ideale sp<sup>3</sup>-Hybridisierung der vierbindigen Atome<sup>40)</sup>. Bei den analogen Verbindungen des Germaniums und Zinns werden hinsichtlich der Bindungswinkel die gleichen Verhältnisse gefunden<sup>41)</sup>,

<sup>40)</sup> Ohne Berücksichtigung der möglichen Einbeziehung von d-Orbitalen.

<sup>41)</sup> Man beachte auch hier die gute Übereinstimmung von d(C-H) und  $\angle$  HXH bzw.  $\angle$  HCH nach<sup>30, 37)</sup>.

so daß die gemachten Annahmen auch auf diese Verbindungen direkt übertragbar sein sollten. Ein Vergleich von  $d(C-X)$  und  $d(X-H)$  zeigt ferner, daß sich die Atomabstände beim Übergang vom Silicium zum Germanium noch nicht wesentlich ändern (0.08 bzw. 0.045 Å), sondern daß diese erst vom Germanium zum Zinn hin kräftiger zunehmen (0.197 bzw. 0.170 Å). Hierbei bleibt  $d(C-H)$  bemerkenswert konstant.

Tab. 2. Bindungslängen und -winkel in Methylsilanen, -germanen und -stannanen<sup>29-37)</sup>

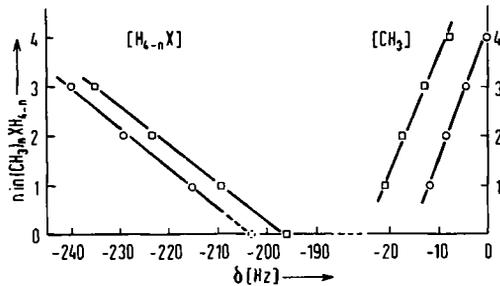
	Ia (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	Ib (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiH	Ic (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	IIc H <sub>3</sub> CSiH <sub>3</sub>	IIc H <sub>3</sub> CGeH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> CnH <sub>3</sub>
$d(C-H)$ a)	1.095	1.095	1.092	1.083 <sup>29)</sup> 1.090 <sup>30)</sup>	1.090	
$d(C-X)$ a)	1.888	1.868	1.867	1.867	1.945 1.946	2.143
$d(X-H)$ a)	1.489	1.483	1.484	1.529 1.530	1.700	
$d(H-C-X-H)$ a, b)	4.452	4.445	4.443	4.566	4.933	
∠ HCH	107°56'	108°0'	108°0'	108°25' 107°39'	(109°28') <sup>c)</sup>	
∠ HXH		107°50'	108°44'	109°15' 108°10'	(109°28') <sup>c)</sup>	
∠ CXH	108°46'	109°29'	110°12'		(109°28') <sup>c)</sup>	
∠ CSiC	109°28'	110°10'	110°59'			

a) In Å. b)  $d(H-C-X-H) = d(C-H) + d(C-X) + d(X-H)$ ; c) als Tetraederwinkel angenommen zur Berechnung der übrigen Parameter<sup>35)</sup>.

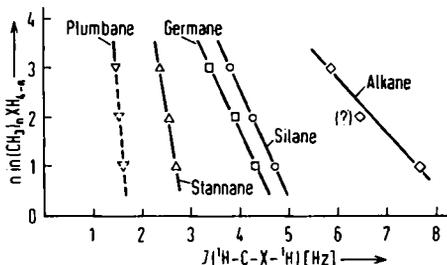
Die Werte der *chemischen Verschiebung* bei den homologen Verbindungen Ia—c bzw. IIa—c zeigen untereinander am offensichtlichsten systematische Änderungen in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad an den Heteroatomen Si und Ge (s. Abbild. 1). Die praktisch lineare Verschiebung der *Hydridwasserstoff*-Signale von Methylgermaniumhydriden ermöglichte u. a. eine sehr genaue Vorhersage der chemischen Verschiebung der Resonanzabsorption des Monogermans (II d), die bisher nur für den Gaszustand, bezogen auf Methan als Standard, bekannt war<sup>27)</sup>. Unsere Messungen haben die Extrapolation später bestätigt. Aus der zur chemischen Verschiebung der Verbindungen IIa—d nahezu parallel verlaufenden Verschiebung der Methylsilane (s. Abbild. 1) kann dementsprechend mit großer Sicherheit auf den  $\delta$ -Wert für Monosilan in CCl<sub>4</sub> extrapoliert werden ( $\sim -203$  Hz). Die hohe Reaktivität von SiH<sub>4</sub> gegen CCl<sub>4</sub> ließ eine experimentelle Nachprüfung unter Normalbedingungen hier nicht angebracht erscheinen.

Von der Resonanzabsorption der *Methylgruppen* in (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>XH<sub>4-n</sub> sind dagegen für alle theoretisch möglichen Vertreter (X = Si, Ge, Sn; n = 0—4) die zugehörigen  $\delta$ -Werte experimentell zugänglich. Ihre strikte Additivität in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad steht in auffallendem Gegensatz zu den Befunden bei Methylfluorsilanen (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SiF<sub>4-n</sub>, für die ein von der Additivität völlig abweichendes Verhalten festgestellt wurde<sup>19)</sup>. Dies beweist für die Hydridverbindungen das erwartete Fehlen stärkerer Polaritäts- oder  $d_{\pi-p\pi}$ -Effekte, denen bei den Fluorderivaten das Auftreten der Unstetigkeiten zugeschrieben werden mußte<sup>19)</sup>.

Die gleichmäßige Abnahme der Abschirmung der Methylgruppen mit steigender Anzahl von H-Atomen am Heteroatom läßt sich gut durch die gegenüber der Methylgruppe stärkere Elektronegativität dieser Wasserstoffatome erklären<sup>24)</sup>. Die gegenläufigen, weit stärkeren Veränderungen an den Hydridprotonen sind durch die Elektronegativitätsbeziehung allein nur schwer zu deuten und lassen zusätzliche Nachbargruppeneffekte aus den Si—C-Bindungen vermuten. Auffallend ist, daß die von anderen Autoren gemessenen  $\delta$ -Werte der analogen Methylzinnhydride<sup>24)</sup> die beschriebenen linearen Beziehungen *nicht* zeigen. Eine Erklärung hierfür wurde nicht gegeben<sup>24)</sup>.



Abbild. 1. Chemische Verschiebung der Protonensignale von  $(\text{CH}_3)_n\text{XH}_{4-n}$  ( $X = \text{Si}, \text{Ge}$ ) in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad  $n$  ( $\circ = \text{Si}, \square = \text{Ge}$ )



Abbild. 2. Kopplungskonstanten  $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{X}-^1\text{H})$  ( $X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) der Verbindungen  $(\text{CH}_3)_n\text{XH}_{4-n}$  in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad  $n$ . Für  $X = \text{C}, \text{Sn}$  sind die Werte der Literatur<sup>24, 43)</sup> entnommen, für  $X = \text{Pb}$  wurden sie aus einer Literaturangabe<sup>24)</sup> sinngemäß extrapoliert

Eine systematische Abhängigkeit vom Substitutionsgrad  $n$  zeigt weiterhin die *Kopplungskonstante*  $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{X}-^1\text{H})$ , deren Verlauf in Abbild. 2 wiedergegeben ist. (Diese Konstante verändert sich nun auch bei den Zinnhydriden regelmäßig<sup>24, 25)</sup>.) Die für die Derivate des Siliciums und Germaniums erhaltenen Geraden verlaufen parallel und kennzeichnen den demnach praktisch gleichartigen Substituenteneffekt von Methyl- bzw. Hydridresten am Silicium und Germanium, der wohl in erster Linie auf die sehr ähnlichen Atomradien dieser Elemente zurückzuführen ist. Die Gerade für die Zinnhydride verläuft nämlich wesentlich steiler, die für die analogen Alkane flacher.

Diese Beobachtungen ergaben eine interessante neuartige Gesetzmäßigkeit, deren Gültigkeit durch Abbild. 3 bewiesen wird. Trägt man die Kopplungskonstante  $J(^1\text{H-C-X-}^1\text{H})$  gegen die Summe der Atomabstände  $d(\text{C-H}) + d(\text{C-X}) + d(\text{X-H}) = d(\text{H-C-X-H})$  auf, so läßt sich eine *lineare* Beziehung zwischen diesen Größen feststellen. Die Werte für  $d(\text{H-C-X-H})$ , also für den „Weg“ der elektronengekoppelten Spin-Spin-Wechselwirkung, wurden durch Addition der in Tab. 2 angegebenen Bindungsabstände erhalten. Diese Daten sind für die „Heteroäthane“  $\text{H}_3\text{CXH}_3$  ( $\text{X} = \text{C, Si, Ge, Sn}$ ), wie erwähnt, sehr genau bekannt<sup>42)</sup>. Aus dem von  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ <sup>24, 25, 44)</sup> vorliegenden spektroskopischen Material ließen sich in guter Näherung auch die Werte für  $d(\text{H-C-X-H})$  und  $J(^1\text{H-C-X-}^1\text{H})$  des (bisher hypothetischen) Monomethylplumbans  $\text{H}_3\text{CPbH}_3$  recht genau abschätzen; auch diese Werte führen in Abbild. 3 zu einem Punkt, der auf der vorgegebenen Geraden zu liegen kommt.

Zur Ableitung des Wertes für  $J(^1\text{H-C-Pb-}^1\text{H})$  in  $\text{H}_3\text{CPbH}_3$  haben wir die an  $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$  gemessene Konstante  $J$  im Sinne der Gegebenheiten in Abbild. 2 um den wahrscheinlichsten Betrag von 0.20 Hz auf 1.67 Hz vergrößert. ( $J(^1\text{H-C-Sn-}^1\text{H})$  vergrößert sich beim analogen Übergang um 0.33 Hz<sup>24)</sup>.) Zur Berechnung von  $d(\text{H-C-Pb-H})$  haben wir den am  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  gemessenen Wert für  $d(\text{C-Pb})$ , den für alle obigen Verbindungen fast konstanten Wert für  $d(\text{C-H})$  und einen aus der Summe der kovalenten Radien von Pb und H, unter Berücksichtigung der nötigen Korrektur, erhaltenen Wert<sup>45)</sup> für  $d(\text{Pb-H})$  verwendet. Die Fehlergrenzen dürften dabei  $\pm 0.1$  Hz und  $\pm 0.1$  Å nicht übersteigen.

Diese an den „Heteroäthanen“  $\text{H}_3\text{CXH}_3$  aufgefundene Beziehung ließ sich im Prinzip auch bei den entsprechenden „Heteropropanen“ bzw. „-isobutanen“ nachweisen. Zu ihrer graphischen Darstellung mußten jedoch mehrfach die nur für erstere Reihe fast vollständig bekannten Bindungsabstände übernommen werden (dies ist aber, in Anbetracht der bei den Silanen nachgewiesenen nur äußerst geringen Abweichungen entsprechender Daten, ohne weiteres zulässig (s. Tab. 2)). Die so erhaltenen Punkte liegen für  $\text{X} = \text{Si, Ge, Sn}$  und  $\text{Pb}$  wiederum in guter Näherung auf Geraden, die nunmehr jedoch unterschiedliche Steigungen aufweisen.

Die genauen Werte für  $J(^1\text{H-C-C-}^1\text{H})$  in Propan und Isobutan sind in der Literatur u. W. nicht angegeben, obwohl die Spektren dieser Verbindungen gut bekannt sind<sup>46)</sup>. Die komplexe Struktur ihrer Multipllettlinien ( $\text{A}_6\text{B}_2$ - bzw.  $\text{A}_9\text{B}$ -Systeme mit starker Aufspaltung zweiter Ordnung wegen geringer Differenzen der chemischen Verschiebungen von A und B) läßt eine exakte Messung der Konstanten nicht ohne weiteres zu. Diese Schwierigkeit trat bei den von uns gemessenen Methylsilanen und -germanen nicht auf, weil hier die Kopplungskonstante  $J(^1\text{H-C-X-}^1\text{H})$  klein ist gegenüber der Differenz der chemischen Verschiebungen von Hydrid- und Methylprotonen. Für Isobutan wurde  $J(^1\text{H-C-C-}^1\text{H})$  bisher auf „ungefähr 5 Hz“ geschätzt<sup>46)</sup>. Wir haben die Spektren von Propan und Isobutan in ätherhaltigem Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und aus den Abständen der  $\text{A}_6$ - bzw.  $\text{A}_9$ -Multipllettlinien diese Konstanten näherungsweise zu 6.5 ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) bzw. 5.8 Hz ( $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ )

42) Die Kopplungskonstante  $J(^1\text{H-C-C-}^1\text{H})$  in Äthan haben wir ebenfalls der Literatur entnommen<sup>43)</sup>.

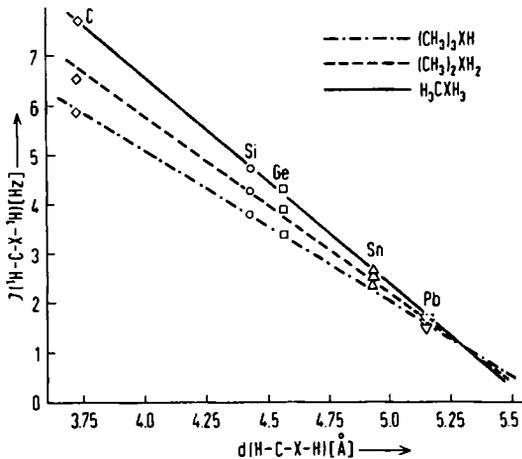
43) N. MULLER und D. E. PRITCHARD, J. chem. Physics 31, 1472 [1959].

44) CHI-HSIANG WONG und V. SCHOMAKER, J. chem. Physics 28, 1007 [1958].

45) O. E. POLANSKY und G. DERFLINGER, Theor. chim. Acta 1, 308 [1963] und 1, 316 [1963].

46) J. A. POPLER, W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN: „Highresolution Nuclear Magnetic Resonance“, 1. Aufl., S. 234 ff, McGraw-Hill, New York 1959.

bestimmt. Eine Sicherung dieser Ergebnisse mit Hilfe von Computerberechnungen ist jedoch derzeit nicht durchführbar, da die uns zur Verfügung stehenden Programme hierfür noch nicht ausreichen (Acht- bzw. Neukernprobleme!). Nach Abbild. 2 und 3 fügen sich die genannten Werte in befriedigender Weise in die gegebenen Geraden ein. Mit Ausnahme des Zahlenwertes für  $J(\text{H-C-C-H})$  in Äthan, der relativ genau bekannt ist<sup>43)</sup>, sind damit die entsprechenden Daten der Alkane mit größeren Fehlern behaftet als die der Heteroalkane. Es verwundert deshalb nicht, daß nur bei den Heteroäthanen die lineare Beziehung genau gewahrt ist, während diese bei den höheren Homologen stellenweise kleine Abweichungen aufweist.



Abbild. 3. Kopplungskonstanten  $J(\text{H-C-X-H})$  in Abhängigkeit von der Bindungslänge  $d(\text{H-C-X-H})$  in  $(\text{CH}_3)_n\text{XH}_{4-n}$  ( $X = \text{C, Si, Ge, Sn, Pb}$ ;  $n = 0-4$ ). Die Werte für  $X = \text{Pb}$  und  $n = 1, 2$  sind extrapoliert

Die elektronengekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung in den betrachteten Verbindungen wird somit, ohne Rücksicht auf die Natur der beteiligten Atome, im wesentlichen von der Länge der in Anspruch genommenen Atombindungen bestimmt, vorausgesetzt allerdings, daß durch identische Substitutions- und Symmetrieverhältnisse eine gleichartige Hybridisierung gewährleistet ist. (Die Bindungswinkel waren in allen betrachteten Fällen praktisch konstant und die Substituenten am Kohlenstoff bzw. Heteroatom wurden innerhalb der einzelnen Reihen nicht verändert<sup>47)</sup>.) In zweiter Linie ist die Kopplungskonstante von der Art der vorhandenen Substituenten und damit von der Elektronen-, „dichte“ und -verteilung innerhalb der in Frage kommenden Bindungen abhängig. Diese Parameter bestimmen demnach die Steigung der einzelnen Geraden in Abbild. 3.

<sup>47)</sup> Die Energieschwelle der freien Rotation um die C-X-Achse ist zwar für alle Heteroäthane verschieden<sup>29)</sup>, jedoch sind die absoluten Energiebeträge durchweg so klein, daß unter Normalbedingungen für alle Verbindungen in gleicher Weise „freie“ Drehbarkeit angenommen werden kann. Die gemessene Kopplungskonstante stellt damit einen Mittelwert für alle möglichen Konformationen dar (vgl. auch M. KARPLUS, J. chem. Physics **30**, 11 [1959] und J. Amer. chem. Soc. **85**, 2871 [1963]). Nach Abbild. 3 geht die Kopplung  $J(\text{H-C-X-H})$  bei einem Abstand  $d(\text{H-C-X-H}) \sim 5,65 \text{ \AA}$  gegen Null, was den diesbezüglichen Erfahrungen recht genau entspricht (l. c. <sup>46)</sup>).

Die Ergebnisse unserer PMR-Messungen an Methylfluorsilanen und -germanen<sup>16)</sup> sowie an analogen Methylhydriden der Elemente der 5. Gruppe lassen ähnliche Zusammenhänge erkennen, deren Geltungsbereich noch geprüft wird<sup>48)</sup>. Soweit sich auf Grund der nur ungenau bekannten Atomabstände in den Fluorderivaten abschätzen läßt, zeigen  $d$  und  $J$  in diesen Fällen *keine* lineare Abhängigkeit.

Auf eine Diskussion der weit weniger exakt meßbaren Kopplungskonstanten  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ ,  $J(^1\text{H}-\text{X})$  und  $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{X})$  wird hier verzichtet. (Die Kopplungskonstanten der Derivate des Zinns und Bleis haben bereits andere Autoren zu interpretieren versucht<sup>24)</sup>.) Die Änderungen von  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$  und  $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$  bzw.  $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$  sind überdies durchweg so gering, daß ihre Abweichungen teilweise innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen liegen. Der Hauptgrund hierfür ist in den, bei niedrigen Konzentrationen der (gasförmigen!) Verbindungen in  $\text{CCl}_4$  bei Raumtemperatur, nur geringen Intensitäten der Satellitensignale zu suchen.

Es verbleibt die Frage nach der Interpretation der Absolutwerte der chemischen Verschiebungen bei Heteroalkanen und Hydriden vom Typ  $\text{XH}_4$ . Bei Betrachtung der analogen Molekeln  $(\text{CH}_3)_n\text{XH}_{4-n}$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $n = 3, 2, 1$ ) ergibt sich eine unstetige Änderung der Abschirmung der *Hydridwasserstoffe* im Sinne von  $\text{C} > \text{Ge} > \text{Si} > \text{Sn} > \text{Pb}$ , der *Methylsignale* dagegen von  $\text{Si} > \text{Sn} > \text{Ge} > \text{Pb} > \text{C}$ . Gegen eine direkte Verwertung dieser Abstufungen zur Bestimmung der relativen Elektronegativitäten sind ernste Bedenken zu erheben, da sie schon für zwei „Stellen“ analoger Moleküle einer Reihe widersprechende Resultate liefern. Auch andere Versuche zur Auffindung einer Beziehung zwischen chemischer Verschiebung und Elektronegativität bei Verbindungen der Elemente der 4. Gruppe lieferten widersprechende Ergebnisse und sind Gegenstand von Diskussionen, die noch in vollem Gange sind<sup>1-26)</sup>. Von einer Interpretation wird daher vorerst abgesehen, solange nicht physikalisch begründete, präzise Vorstellungen von den dabei dominierenden Faktoren auch für schwere Elemente erarbeitet sind.

Herrn Prof. Dr. M. SCHMIDT bin ich für die großzügige Förderung zu großem Dank verpflichtet. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danke ich für das zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer, Fräulein Dr. I. RUIDISCH für die Überlassung von Methylchlorgermanen, Herrn F. SCHINDLER für die Darstellung von Trimethylsilan sowie für die Übersetzung russischer Originalliteratur und Fräulein S. WALDMANN für ihre Hilfe bei den präparativen Arbeiten.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Präparate:* Die benötigten *Hydride* wurden mit Ausnahme von Trimethylsilan und Monogerman durchweg aus den entsprech. *Methylmetallchloriden* und *Lithiumalanat* nach bekannten Verfahren dargestellt. Es wurde jedoch jeweils ohne Lösungsmittel gearbeitet, um Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung auszuschließen. *Trimethylsilan* war durch thermische Spaltung von *Trimethylsiloxy-aluminiumchloridhydrid*<sup>49)</sup> rein erhältlich. *Monogerman* ließ sich nach einer bekannten Methode<sup>50)</sup> aus  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{KOH}$  in wäbr. Medium herstellen. Zur Reinheitskontrolle und Identifizierung wurden von den Präparaten IR-Spektren aufgenommen. Die PMR-Spektren selbst gewährleisteten eine weitere Kontrolle.

48) H. SCHMIDBAUR und I. RUIDISCH, in Vorbereitung.

49) H. SCHMIDBAUR und F. SCHINDLER, Chem. Ber. 97, 952 [1964].

50) W. L. JOLLY, J. Amer. chem. Soc. 83, 335 [1961].

*PMR-Spektren:* Zur Aufnahme der Spektren wurden die jeweiligen Hydride in gekühlten Fällen auf wasserfreien Tetrachlorkohlenstoff kondensiert, mit diesem vermischt und die erhaltenen kalt gesättigten Lösungen ( $0^\circ$ ) unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß in die standardisierten Meßrohre eingefüllt. Die Lösungen wurden nach Zugabe von Tetramethylsilan ( $\sim 5\%$ ) unter Eigendruck verschlossen und bei einer Meßkammertemperatur von  $35^\circ$  vermessen.

Die einzelnen Bereiche des verwendeten Varian A 60 High Resolution Spectrometers (60 MHz) wurden vor der Messung mit Benzol/Tetramethylsilan genau kalibriert; die erhaltene Einstellung wurde durch Bestimmung der Kopplungskonstanten  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$  und  $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$  des Tetramethylsilans geprüft ( $J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 118.5$  Hz,  $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}) = 6.7$  Hz). Bei den nachfolgenden Messungen sind damit Fehlergrenzen von  $\pm 1$  Hz für  $\delta$ ,  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$  und  $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$  sowie von  $\pm 0.1$  Hz für  $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$ ,  $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{X}-^1\text{H})$  und kleine Differenzen der chemischen Verschiebung  $\delta$  gegeben.

Alle Messungen wurden an den Lösungen der reinen Substanzen (zusätzlich TMS) mehrmals durchgeführt. Zum Nachweis kleinerer Differenzen von  $\delta$  und  $J$  (vor allem der feineren Unterschiede zwischen Ia und IIa, Ib und IIb sowie Ic und IIc) haben wir auch PMR-Spektren von den *Gemischen* der jeweiligen Verbindungspaare in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen, um das Auftreten von Lösungsmittelleffekten sicher ausschließen zu können. In keinem Fall wurden dabei jedoch Anomalien beobachtet, so daß die angegebene relative Lage der Signale (s. Tab. I) als absolut sicher gelten kann. Auch bei den (an Ia und IIa durchgeführten) Verdünnungsversuchen wurden keine nennenswerten Lösungsmittelleffekte festgestellt.

In der vorliegenden Arbeit sind die spektroskopischen Daten aus Zweckmäßigkeitsgründen ausschließlich in Hz angegeben. Gegebenenfalls lassen sich die zugehörigen Tiersschen  $\tau$ -Werte durch Umrechnung<sup>51)</sup> erhalten.

51) J. physic. Chem. **62**, 1151 [1958].