

HUBERT SCHMIDBAUR und SUSANNE WALDMANN

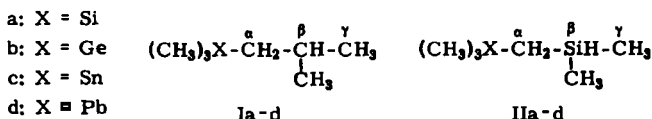
Heteroisooctane, metallorganische Modellverbindungen für spektroskopische Untersuchungen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

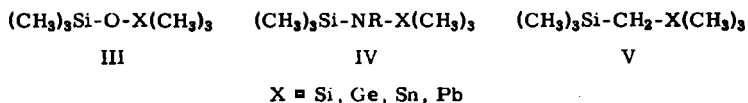
(Eingegangen am 11. Juni 1964)

Als Modellverbindungen für spektroskopische Untersuchungen wurden die 2-Mono- und 2.4-Di-hetero-isooctane $(\text{CH}_3)_3\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{X}-\text{CH}_2-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ mit $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ und Pb aus Trimethylmetallhalogeniden $(\text{CH}_3)_3\text{XZ}$ und Isobutyl- bzw. Dimethylsilylmethyl-magnesiumhalogenid $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCH}_2\text{MgZ}$ ($\text{Z} = \text{Cl}, \text{Br}$) synthetisiert. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen wurden geprüft, ihre IR- und NMR-Spektren aufgenommen und die erhaltenen Ergebnisse vergleichend diskutiert.

Die Diskussionen über die relativen Effekte der Elemente der 4. Hauptgruppe des Periodensystems veranlaßten uns, zwei analoge Reihen von Verbindungen zu synthetisieren, die sich unter dem Sammelbegriff Heteroisooctane zusammenfassen lassen. Von diesen Verbindungen, die man formal durch Ersatz eines oder zweier Kohlenstoffatome durch Heteroatome von der Grundverbindung *Isooctan* (2.2.4-Trimethylpentan, I, $\text{X} = \text{C}$) ableiten kann, waren interessante spektroskopische Daten zu erwarten.



Im Rahmen dieser Problemstellung wurden bisher systematische Untersuchungen an den verwandten Verbindungsklassen der Alkylheterosiloxane¹⁾, -silazane²⁾ und -silmethylene³⁾ des Typs III, IV und V sowie an Alkylhydriden⁴⁾, -halogeniden⁵⁾ und -chalkogeniden⁶⁾ der Elemente der 4. Gruppe durchgeführt.



In diesen Arbeiten werden auch die Untersuchungen anderer Autoren zitiert¹⁻⁶⁾.

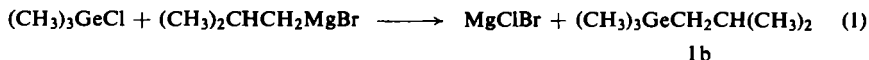
- ¹⁾ H. SCHMIDBAUR und H. HUSSEK, *J. organometal. Chem.* **1**, 235, 244, 257 [1964].
²⁾ O. SCHERER und M. SCHMIDT, *Angew. Chem.* **75**, 642 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 478 [1963]; *J. organometal. Chem.* **1**, 490 [1964]; H. SCHMIDBAUR, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2336 [1963].
³⁾ H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.* **97**, 270 [1964].
⁴⁾ H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.* **97**, 1639 [1964].
⁵⁾ H. SCHMIDBAUR und F. SCHINDLER, *J. organometal. Chem.*, im Druck.
⁶⁾ H. SCHMIDBAUR und I. RUIDISCH, *Inorganic Chem.* **3**, 599 [1964].

Die Di-hetero-isooctane II besitzen gegenüber den Hexamethylhetero-silmethylenen V³⁾ ein Wasserstoffatom am Silicium. Dadurch können (wie in I) NMR-spektroskopisch die relativen Effekte der Heteroatome X auf Protonen in α -, β - und γ -Stellung an Hand der chemischen Verschiebungen wie auch der Kopplungskonstanten beobachtet werden.

In Verbindungen vom Typ V sind dagegen Spin-Spin-Wechselwirkungen *unterschiedlich* gebundener Protonen nicht möglich.

DARSTELLUNG

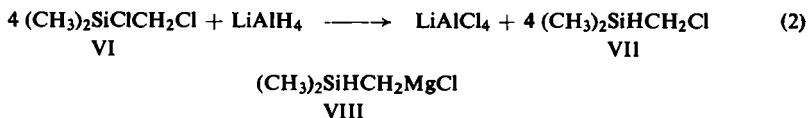
1) *2-Hetero-isooctane*: Die Verbindungen Ia, c und d waren schon beschrieben⁷⁻⁹⁾. In allen Fällen bedienten sich die Autoren der Grignardierung der Trimethylmetallverbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{XCl}$ mit einem Isobutylmagnesiumhalogenid. Wir stellten die noch fehlende Germaniumverbindung Ib analog aus Trimethylchlorgerman und Isobutylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran dar:



Die Synthesen von Ia, c und d nach I. c.⁷⁻⁹⁾ verlaufen nur beim Blei- und Zinnderivat mit brauchbarer Geschwindigkeit, während für X = Si, Ge sehr lange Reaktionszeiten oder höhere Temperaturen (Tetrahydrofuran statt Diäthyläther) benötigt werden. Offensichtlich spielen wie bei der Synthese analoger Heterosilmethylene³⁾ sterische Faktoren eine wesentliche Rolle, so daß mit abnehmendem Radius des Heteroatoms abnehmende Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet werden. Demzufolge lassen bei Ia und Ib auch die Ausbeuten zu wünschen übrig.

2) *2-Hetero-4-sila-isooctane*: Von den Verbindungen des Typs II ist IIa schon von zwei anderen Arbeitskreisen¹⁰⁻¹²⁾ dargestellt und kurz charakterisiert worden. Zur Synthese wurden dabei zwei verschiedene Wege beschritten, von denen nur der erstere auch zur Darstellung der für uns bedeutsamen Analoga IIb—d gangbar schien.

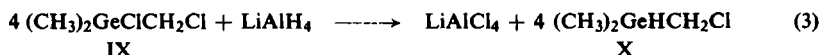
Aus käuflichem Dimethyl-chlormethyl-chlorsilan (VI) stellten wir durch Hydrierung mit Lithiumalanat in Äther Dimethyl-chlormethyl-silan (VII) dar, das IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde:



Diese Hydrierungsreaktion verläuft glatt und in hohen Ausbeuten. Die völlige Reaktionsträgheit der CH_2Cl -Gruppe gegen LiAlH_4 ist bemerkenswert. Auch die nachfolgende Grignardierung erfolgt ohne Schwierigkeiten, und die erhaltene ätherische Lösung zeigt im NMR-Spektrum außer VIII praktisch keine Nebenprodukte.

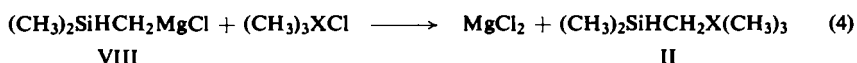
- 7) A. BYGDEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2640 [1911].
 8) Z. M. MANULKIN, Z. allg. Chem. **13**, 42 [1943], C. A. **38**, 331 [1944]; R. WEST und E. G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2490 [1952].
 9) E. KRAUSE und A. v. GROSSE, „Die Chemie der metallorgan. Verb.“, 1. Aufl., S. 384, Borntraeger, Berlin 1937.
 10) G. GREBER und G. DEGLER, Makromolekulare Chem. **40**, 174, 199 [1962].
 11) G. FRITZ, W. KEMMERLING, G. SONNTAG, H. J. BECHER, E. A. V. EBSWORTH und J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 10 [1963].
 12) G. FRITZ, H. J. BUHL und D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. **327**, 165 [1964].

Die analogen Germaniumderivate verhalten sich bei der Grignardierung auffallend anders. Aus Dimethyl-chlormethyl-chlorgerman (IX) läßt sich durch Hydrierung das Dimethyl-chlormethyl-german (X) darstellen:



X wurde IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert. Die nachfolgende Grignardierung jedoch liefert eine offenbar instabile Grignard-Verbindung, deren Handhabung bei der Darstellung der Verbindungen II mit Ge statt Si große Schwierigkeiten bereitet. Mit der Aufklärung der Nebenreaktion sind wir beschäftigt.

VIII läßt sich wie Isobutylmagnesiumchlorid gut mit den Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{XCl}$ umsetzen. Die Reaktionen verlaufen wiederum für $\text{X} = \text{Si}$ bis $\text{X} = \text{Pb}$ mit zunehmenden Geschwindigkeiten und Ausbeuten und liefern die gewünschten Di-hetero-isooctane II a–d nach:



EIGENSCHAFTEN

Die Verbindungen Ia–d und IIa–d sind ausnahmslos farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die für $\text{X} = \text{Si}$ einen angenehmen, für $\text{X} = \text{Ge}$ einen typisch dumpfmuffigen und für $\text{X} = \text{Sn}$, Pb einen unangenehmen Geruch aufweisen. Ic, d und IIc, d sind vermutlich auch stark toxisch. Die Substanzen sind durchweg leicht flüchtig und lassen sich größtenteils noch bei Normaldruck ohne nennenswerte thermische Zersetzung destillieren. Die regelmäßig ansteigenden Siedepunkte entsprechen ohne Anomalien der Zunahme der Molekulargewichte. Soweit Siedepunkte bekannt waren, stimmten sie mit den von uns gefundenen befriedigend überein^{7–11}). Unter Normalbedingungen sind die Heteroisooctane (trotz der Gegenwart der Si–H-Funktion in IIa–d) weder gegen Luftsauerstoff noch gegen Wasser empfindlich. Erwartungsgemäß neigen aber Id und IId oberhalb von 100° in Gegenwart von Sauerstoff zum explosionsartigen Verpuffen; ihre Destillation wird daher zweckmäßig unter Stickstoff vorgenommen. Das chemische Verhalten der Si–H-Funktion in IIa–d zeigt rein qualitativ keine merkliche Abstufung in Abhängigkeit vom Heteroatom.

INFRAROTSPEKTREN

Von den neuen Verbindungen IIa–d haben wir die IR-Spektren im Bereich von 3–15 μ aufgenommen und die Banden nach Möglichkeit zugeordnet. Tab. 1 zeigt einige systematische Veränderungen analoger Bandenzüge in Abhängigkeit vom Heteroatom X. Diese Verschiebungen sind jedoch nur auf solche Schwingungen beschränkt, die den direkt an die Heteroatome gebundenen Methylgruppen zuzuordnen sind ($\delta\text{CH}_3\text{X}$, $\nu\text{SiCH}_2\text{X}$, $\rho\text{CH}_3\text{X}$) und entsprechen größenordnungsmäßig denen, die auch bei anderen $(\text{CH}_3)_3\text{X}$ -Verbindungen dieser Elemente beobachtet^{1–6}) werden. Umgekehrt sind die Auswirkungen der Heteroatome auf die Lage der Banden der $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ -Gruppen nur sehr gering und liegen meist innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen (νCH , δSiCH_3 , ρSiCH_3 , νSiC_3).

Speziell die Schwingungen der SiH-Gruppen, νSiH und δSiH , zeigen beim Übergang von $\text{X} = \text{Si}$ bis Pb ebenfalls eine merkliche Verlagerung nach größeren Wellen-

längen, die auf eine geringe systematische Veränderung der Bindungsverhältnisse in dieser Reihenfolge schließen läßt. Interessanterweise ließen später die NMR-Spektren ähnliche Zusammenhänge erkennen.

Tab. 1. IR-Banden (cm^{-1}) der Di-hetero-isooctane II a–d

| Zuordnung | II a (Si) | II b (Ge) | II c (Sn) | II d (Pb) |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| νCH | 2958 | 2958 | 2949 | 2941 |
| | 2898 | 2915 | 2898 | 2898 |
| | 2840 | 2816 | 2816 | 2777 |
| νSiH | 2118 | 2118 | 2105 | 2100 |
| $\delta_{\text{as}}\text{SiCH}_3$ | 1408 | 1408 | 1418 | 1408 |
| | 1351 | 1351 | 1360 | 1360 |
| $\delta_{\text{s}}\text{SiCH}_3$ | 1251 | 1253 | 1250 | 1248 |
| $\delta_{\text{s}}\text{XCH}_3$ | 1251 | 1237 | 1193 | 1149 |
| νSiC | 1052 | 1041 | 1047 | |
| | | 1000 | 995 | 980 |
| | | | 970 | 956 |
| δSiH | 896 | 892 | 888 | 884 |
| $\rho\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | 838 | 833 | (833) | (833) |
| $\rho\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ | 760 | | | |
| | 793 | | | |
| | 784 | | | |
| | | 826 | | |
| $\rho\text{X}(\text{CH}_3)_3$ | | 793 | 769 | 769 |
| | | 781 | | |
| | | | | |
| $\nu\text{SiC}_{3(2)}$ | 699 | 699 | 699 | 696 |
| ? | 735 | 735 | 724 | 718 |
| ? | 689 | 724 | | |

NMR-SPEKTREN

Die hier beschriebenen Heteroisooctane weisen wegen einer Reihe von Spin-Spin-Kopplungsvorgängen durchweg relativ komplizierte Spektren auf, zu deren Zuordnung und Interpretation Vergleichsspektren von einfach gebauten Modells-substanzen nützlich sind. Deshalb sollen hier zunächst die Spektren der verwendeten Ausgangsmaterialien diskutiert werden.

1. Halogensubstituierte Organosilane und ihre Grignard-Verbindungen

Die in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen zeigen ausnahmslos übersichtliche NMR-Spektren; die Zuordnung der Signale bereitet keine Schwierigkeiten. In allen Fällen entsprachen die relative Lage der Signale sowie ihre Intensitäten und Multiplizitäten den Erwartungen. Zur Erleichterung der Interpretation sind neben den erwähnten Ausgangsmaterialien für die Verbindungen Ia–d und IIa–d auch die einfachsten Methyl- und Halogenmethylsilane angeführt, deren Parameter teilweise schon an anderer Stelle diskutiert wurden, so daß auf eine nochmalige Behandlung verzichtet werden kann^{1–6}). Messungen anderer Autoren^{12–14}) konnten bestätigt werden. In manchen Fällen waren noch die bisher nicht berücksichtigten Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$ nachzutragen.

¹³) J. W. CONNOLLY und G. URRY, *Inorganic Chem.* **2**, 645 [1963].

¹⁴) R. J. FESSENDEN und J. S. FESSENDEN, *J. org. Chemistry* **28**, 3490 [1963].

Tab. 2. NMR-Parameter^{a)} einiger substituierter Alkane, Silane bzw. Germane und einiger Vergleichsubstanzen

| Verbindung | $\delta(\text{CH}_3)$ | $\delta(\text{CH}_2)$ | $\delta(\text{Ge}^{\text{Si}}\text{H})$ | $J(^1\text{H}_3\text{CC}(\text{Ge}^{\text{Si}})\text{H})$ | $J(^1\text{H}_2\text{CC}(\text{Ge}^{\text{Si}})\text{H})$ | $J(\text{H}_3\text{C}^{\text{Si}}\text{H})$ | $J(\text{H}_2\text{C}^{\text{Si}}\text{H})$ |
|--|-----------------------|-----------------------|---|---|---|---|---|
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ | — | — | — | 6.1 | 5.8 | — | — |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{MgBr}$ | — | — | — | 6.1 | 6.3 | — | — |
| $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_3$ | 0.0 | — | — | — | — | 6.78 | — |
| $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ | -7.2 | -160.7 | — | — | — | 6.8 | 3.8 |
| $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ | +20 | +112.5 | — | — | — | 6.7 | 8.7 |
| VI $(\text{CH}_3)_2\text{SiClCH}_2\text{Cl}$ | -33.0 | -173.5 | — | — | — | 7.3 | 4.6 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCH}_3$ | -4.5 [2] | — | -240 [10] | 3.8 | — | 6.9 | — |
| VII $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCH}_2\text{Cl}$ | -11.2 [2] | -173 [2] | -248 [7+3] | 3.7 | 2.3 | — | — |
| VIII $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCH}_2\text{MgCl}$ | +15 [2] | +110 [2] | -240 [7+3] | 3.3 | 4.3 | — | — |
| IX $(\text{CH}_3)_2\text{GeClCH}_2\text{Cl}^{\text{b)}$ | -49.5 | -192.5 | — | — | — | — | — |
| $(\text{CH}_3)_2\text{GeHCH}_3$ | -12.8 [2] | — | -235 [10] | 3.4 | — | — | — |
| X $(\text{CH}_3)_2\text{GeHCH}_2\text{Cl}$ | -21.6 [2] | -182 [2] | -255.3 [7+3] | 3.3 | 2.15 | — | — |
| $(\text{CH}_3)_2\text{GeHCH}_2\text{MgCl}$ | -2.0 [2] | +95 [2] | -242 [7+3] | 3.1 | 4.2 | — | — |

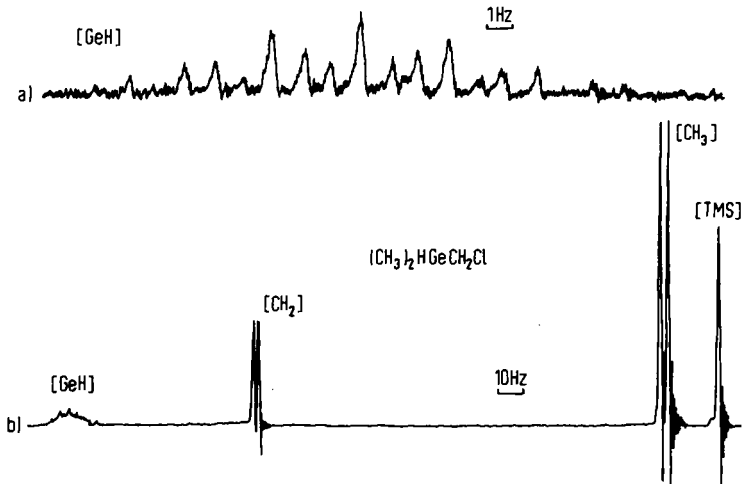
^{a)} Alle Werte in Hz. Negative δ -Werte geben die Lage des Signals bei niedrigeren Feldstärken, bez. auf den Standard, an. Die Zahlen in Klammern geben die Multiplizitäten an.

^{b)} D. FROHNING, Diplomarb. Univ. Marburg 1964.

Die Einführung *elektronegativer Halogensubstituenten* führt jeweils, bezogen auf die zugrunde liegenden unsubstituierten Alkane, Silane oder Germane, zu starken negativen Verschiebungen der Signale geminal stehender Protonen, zeigt aber nur geringe Effekte an den vicinal gebundenen Wasserstoffatomen.

Der Einbau von *elektropositivem Magnesium* ruft den gegenteiligen Effekt hervor. Vergleichbare Verhältnisse wurden kürzlich auch an analogen Lithiumalkylsilylverbindungen beobachtet¹³⁾. Die Einführung von *Wasserstoffatomen* am Silicium bzw. Germanium macht sich, bei nur geringen induktiven Verschiebungseffekten, vor allem durch die Dublettaufspaltungen der schon vorhandenen Protonensignale bemerkbar.

Die Multiplizität der Si, Ge—H-Signale selbst ist bei VII und X entsprechend den vorliegenden A_6M_2Z -Systemen die eines Septetts, dessen Linien jeweils in Triplett aufgespalten sind ($J(AZ)$ und $J(MZ) \neq 0$, $J(AM) = 0$). Die Abbild. zeigt als Beispiel das Gesamtspektrum der neuen Germaniumverbindung $(CH_3)_2GeHCH_2Cl$ und das Ge—H-Multipllett bei hoher Auflösung. Die *Kopplungskonstanten* $J(^1H_3CY^1H)$ und



NMR-Spektrum von $(CH_3)_2GeHCH_2Cl$.
 a) GeH-Signal unter hoher Auflösung, b) Gesamtspektrum

$J(^1H_2CY^1H)$, $Y = C, Si, Ge$, zeigten übereinstimmend eine Verkleinerung der $^1HCY^1H$ -Wechselwirkung bei Einführung eines elektronegativeren Substituenten am C-Atom, umgekehrt aber eine Vergrößerung derselben beim Einbau elektropositiver Magnesiumatome (Grignardierung). Dies war in Hinsicht auf die nachfolgende Einführung der Elemente der IV. Gruppe in diese Position von besonderer Bedeutung. Die absolute Größe der Kopplungskonstanten $J(^1HCY^1H)$ vergleichbarer Verbindungen nimmt im Verlauf von $Y = C, Si, Ge$ so ab, daß sich eine Proportionalität zu den Bindungslängen $d(H-C) + d(C-Y) + d(Y-H) = d(H-C-Y-H)$ ergibt, wie wir sie kürzlich an einfachen Hydriden dieser Elemente nachweisen konnten⁴⁾. Diese Messungen bestätigen damit die Gültigkeit dieser Beziehung, vorausgesetzt, daß sich die an Standardsubstanzen genau gemessenen Bindungslängen bei Einführung von Substituenten relativ zueinander nur graduell, nicht aber prinzipiell ändern.

Tab. 3. NMR-Daten (Hz) der Heteroisooctane

| | $\delta(\text{CH}_3)_2\text{C}$ | δCH_2 | δCH | $\delta\text{CH}_3\text{X}$ | $J(\text{H}_3\text{CCiH})$ | $J(\text{H}_2\text{CCiH})$ | $J(\text{H}_3\text{CX})$ | $J(\text{H}_2\text{CX})$ | $J(\text{HCCX})$ |
|------|----------------------------------|---------------------|--------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------|
| Ia | -57.0 | -31.0 | -108 | 0.0 | 6.6 | 7.0 | - | - | - |
| Ib | -56.5 | -43.5 | -110.5 | -7.2 | 6.5 | 6.9 | - | - | - |
| Ic | -57.5 | -53.0 | -119 | -3.2 | 6.5 | 6.9 | 53.5/51.0a) | ? | (54.0)b,c) |
| Id | -57.2 | -96.1 | -131 | -43.0 | 6.7 | 6.65 | 56.5d) | 52.0d) | 121.0d) |
| IIa | $\delta(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ | δCH_2 | δSiH | $\delta\text{CH}_3\text{X}$ | $J(\text{H}_3\text{CSiH})$ | $J(\text{H}_2\text{CSiH})$ | $J(\text{H}_3\text{CX})$ | $J(\text{H}_2\text{CX})$ | $J(\text{HSiCX})$ |
| IIa | -5.5 | +15.7 | -242 | -1.6 | 3.8 | 4.05 | - | - | - |
| IIb | -5.2 | +10.1 | -243 | -10.2 | 3.8 | 4.00 | - | - | - |
| IIc | -4.8 | +14.8 | -247 | -6.2 | 3.75 | 4.15 | 54.8/52.3a) | 71.5/68.0a) | (31.0)b) |
| II d | -4.5 | -24.5 | -252 | -47.0 | 3.65 | 4.05 | 61.2d) | 84.5d) | 64.0d) |

a) X = ^{119}Sn , ^{117}Sn . b) Mittlerer Wert für X = ^{119}Sn und ^{117}Sn . c) Unsicher (wegen der Überlagerung von Signalen). d) X = ^{207}Pb .

Außer den beschriebenen Hauptsignalen und ihrer Aufspaltung haben wir bei den Silanverbindungen auch die Lage der *Satellitensignale* aus der Kopplung $^1\text{H}C^{29}\text{Si}$ bestimmt. Auch diese Werte zeigen eine deutliche Substituentenabhängigkeit in dem Sinne, daß einem elektronegativen Substituenten eine Verkleinerung, einem elektropositiven dagegen eine Vergrößerung der Kopplungskonstanten $J(\text{HCSi})$ entspricht.

2. 2-Hetero-isooctane

Die NMR-Spektren der 2-Hetero-isooctane Ia—d unterscheiden sich von denen der genannten einfachen Isobutylderivate durch das zusätzliche Auftreten des Singulettsignals der $(\text{CH}_3)_3\text{X}$ -Gruppe und durch wesentlich geringere Differenzen der chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale ($\delta\text{CH}_3\text{C}$, δCH_2 , δCH). Als direkte Folge des letzteren ergibt sich für diese Resonanzlinien (besonders bei den CH-Signalen) eine beträchtliche Aufspaltung zweiter Ordnung, die die Auflösung der Spektren nach erster Ordnung etwas erschwert. Die Anwesenheit der Isotopen $^{117,119}\text{Sn}$ und ^{207}Pb in den Verbindungen Ic und Id führt darüber hinaus durch die Spin-Spin-Kopplung der geminal und vicinal gebundenen Protonen mit diesen Kernen zu einer weiteren Signalaufspaltung, so daß hier bei hoher Auflösung besonders linienreiche Spektren erhalten werden. Die Werte für δ und J sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Sie zeigen, bei konstanter Lage des Signals der zu X γ -ständigen CH_3 -Protonen, eine systematische Verschiebung der Linien der β - und α -ständigen CH- bzw. CH_2 -Protonen nach niedrigeren Feldstärken mit zunehmender Ordnungszahl von X. Diese Reihenfolge und auch die Größenordnung dieser Verschiebung entsprechen den bei den Tetraäthylverbindungen $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{X}$ dieser Elemente gefundenen Verhältnissen¹⁻⁶⁾ (Tab. 4). Ähnlich läuft die alternierende Veränderung der Lage der zu X α -ständigen Methylprotonen befriedigend parallel zu den von den Tetramethylverbindungen $(\text{CH}_3)_4\text{X}$ bekannten un stetigen Verschiebungen (Tab. 4). Die Kopplungskonstanten

Tab. 4. ^1H -NMR-Parameter der Tetramethyl- und Tetraäthylverbindungen der Elemente der IV. Gruppe des Periodensystems^{a)}

| | δCH_3 | δCH_2 | $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{X})^b)$ | $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{X})^b)$ |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------------|---|
| $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ | 0.0 | — | 6.78 | — |
| $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$ | -7.65 | — | 2.94 | — |
| $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ | -4.2 | — | 52.0/54.3 | — |
| $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ | -43.8 | — | 61.0 | — |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ | -56.0 | -30.0 | ? | ? |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Ge}$ | -60.5 | -42.0 | ? | ? |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ | -71.0 | -47.0 | 49.0/51.5 | 67.0/69.2 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ | -88.5 | -88.5 | 41.0 | 125.0 |

^{a)} Die Werte sind Literaturangaben¹⁻⁶⁾. Alle Daten in Hz bei 60 MHz. Negative Werte geben die Lage bei niedrigeren Feldstärken, bez. auf den inneren Standard Tetramethylsilan, an.

^{b)} X = ^{29}Si , ^{73}Ge , ^{117}Sn , ^{119}Sn , ^{207}Pb .

$J(^1\text{H}_2\text{CC}^1\text{H})$ erscheinen gegenüber $J(^1\text{H}_3\text{CC}^1\text{H})$ charakteristisch vergrößert (nur bei X = Pb sind sie beide gleich) und kennzeichnen ebenso wie δCH_2 den *elektropositiven* Effekt der Elemente X = Si, Ge, Sn bei der Substitution eines Methyl-H-Atoms in Isobutan gegen $\text{X}(\text{CH}_3)_3$. Für das andersartige Verhalten dieser Größen bei Id (X = Pb!), wo $\delta\text{CH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{C}$ und $J(^1\text{H}_2\text{CC}^1\text{H}) < J(^1\text{H}_3\text{CC}^1\text{H})$ sind, kann keine zwin-

gende Erklärung gegeben werden; jedoch scheint ein besonders ausgeprägter Rehybridisierungseffekt am α -C-Atom am wahrscheinlichsten^{5,15,16}.

Die Werte der Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}_2\text{C}^{207}\text{Pb})$, $J(^1\text{H}_3\text{C}^{207}\text{Pb})$ und $J(^1\text{HCC}^{207}\text{Pb})$ entsprechen den Erwartungen. (Negativer Substituenteneffekt der Propylgruppe beim Ersatz eines H-Atoms in $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ und der Methylgruppen beim Ersatz zweier β -H-Atome in $(\text{CH}_3)_3\text{PbC}_2\text{H}_5$ ¹⁷.)

3. 2-Hetero-4-sila-isooctane

Die NMR-Spektren der Verbindungen IIa–d werden wegen der starken negativen Verschiebung aller Si–H-Signale nicht durch Kopplungsvorgänge 2. Ordnung kompliziert; ihre Zuordnung bereitet deshalb kaum Schwierigkeiten. Die Spektren gleichen im übrigen prinzipiell denen der Verbindungen Ia–d und auch die gefundenen Werte für δ und J zeigen an vielen Stellen übereinstimmende Verhältnisse.

Bei konstanter Lage der Signale von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ und dem gewohnten Alternieren derjenigen von $(\text{CH}_3)_3\text{X}$ verschiebt sich δSiH gleichmäßig nach negativeren Werten beim Übergang von $\text{X} = \text{Si}$ bis $\text{X} = \text{Pb}$ (Tab. 3). δCH_2 jedoch zeigt hier *keine* systematische Veränderung, sondern weist zwischen IIb und IIc eine Unstetigkeit auf, die der von $\delta\text{CH}_3\text{X}$ auffallend gleicht.

Die Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}_2\text{CSi}^1\text{H})$ erscheinen wiederum gegenüber $J(^1\text{H}_3\text{CSi}^1\text{H})$ deutlich vergrößert, wobei nun auch das Bleiderivat II d keine Ausnahme mehr darstellt. Der Einbau einer elektropositiven $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ -Gruppe an die Stelle eines H-Atoms in $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ bzw. $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ resultiert jetzt in einer Vergrößerung der Konstanten $J(^1\text{H-C-}^{117,119}\text{Sn})$ und $J(^1\text{H-C-}^{207}\text{Pb})$, wie dies auch an Verbindungen des Typs V schon früher nachgewiesen wurde³.

Die Kopplungskonstante $J(^1\text{HSiC}^{207}\text{Pb})$ in II d ist gegenüber $J(^1\text{HCC}^{207}\text{Pb})$ in Id um die Hälfte reduziert. Diese starke Abnahme der vicinalen Spin-Spin-Wechselwirkung $^1\text{HYC}^{207}\text{Pb}$ ($\text{Y} = \text{C}, \text{Si}$) entspricht gut den Beobachtungen für die Kopplung $^1\text{HYC}^1\text{H}$ ($\text{Y} = \text{C}$ bis Pb)⁴, deren direkte Abhängigkeit von den zugrunde liegenden Bindungslängen und -winkeln bereits erwähnt wurde. Wir sind damit beschäftigt, auch die Verbindungen mit den Gruppierungen $^1\text{HYC}^{207}\text{Pb}$ mit $\text{Y} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ zu synthetisieren, um die Gültigkeit dieser Proportionalität weiter zu prüfen.

DISKUSSION

Zusammenfassend ergibt sich damit ein *hinsichtlich des relativen Effekts* der Elemente der 4. Gruppe sehr heterogenes Bild; es gelingt auch nicht annähernd, die Ergebnisse in ihrer Gesamtheit einheitlich zu deuten. Bisher unerklärte Widersprüche, wie die *alternierenden* chemischen Verschiebungen der Methylprotonen in $(\text{CH}_3)_4\text{X}$ und die *gleichmäßigen* Veränderungen derjenigen der Methylen- und Methylprotonen in $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{X}$ finden sich auch in den Daten der Heteroisooctane. Zu deren Interpretation können zwar eine Reihe spekulativer Annahmen bezüglich einer Überlagerung von Elektronegativitäts-, Umhybridisierungs- und Anisotropie-Effekten gemacht werden, die jedoch angesichts der noch mangelnden sicheren theoretischen Grundlagen nicht immer befriedigen¹⁶. Die gesammelten Befunde legen jedoch erneut die

¹⁵ N. A. MATVIYOFF und R. S. DRAGO, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2578 [1963].

¹⁶ Vgl. Literaturangaben unter ⁴).

¹⁷ H. P. FRITZ und K. E. SCHWARZHANS, J. organometal. Chem. **1**, 297 [1964].

Ansicht nahe, daß vor allem die beiden zuletzt genannten Effekte dominieren und die Wirkung der Elektronegativität stark in den Hintergrund drängen. Anderenfalls müßte den Elementen der 4. Hauptgruppe eine mit zunehmendem Atomgewicht systematisch zunehmende Elektronegativität zugeschrieben werden, was jedoch zu vielen, wenn auch nicht allen diesbezüglichen Erfahrungen im Widerspruch steht.

Die vorliegenden Untersuchungen haben deshalb die in dieser Hinsicht in sie gesetzten Erwartungen nicht erfüllt. Sie haben aber doch in einer Reihe von Einzelheiten interessante Zusammenhänge aufgezeigt, die für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet wertvoll sein können.

Herrn Prof. Dr. M. SCHMIDT sind wir für großzügige Förderung zu großem Dank verpflichtet. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für das zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer, Fräulein Dr. I. RUIDISCH und Herrn D. FROHNING für die Überlassung von Trimethylchlorgerman bzw. Dimethylchlormethylchlorgerman.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Synthesen

a) 2-Germa-isooctan (*Ib*): Die aus 3.42 g (25 mMol) *Isobutylbromid* und 0.6 g (25 mMol) *Magnesiumspänen* in 30 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran dargestellte Grignard-Lösung wurde unter magnetischem Rühren zu einer Lösung von 3.75 g (24.4 mMol) *Trimethylchlorgerman* in 20 ccm Tetrahydrofuran gegeben. Die schwach exotherme Reaktion wurde durch 12stdg. Erwärmen unter Rückfluß und trockenem Stickstoff beendet. Dann wurde langsam mit einer gesätt. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die Wasserphase 2 mal mit 5 ccm Äther extrahiert. Aus den vereinigten organischen Lösungen konnten nach Trocknen über Calciumchlorid durch frakt. Destillation beim Sdp.₇₄₀ 121° 2.8 g *Ib* (66%) erhalten werden.

Ia, *Ic* und *Id* wurden nach bekannten Verfahren dargestellt 7-9).

b) *Dimethyl-chlormethyl-silan* (*VII*)¹⁰: Eine Lösung von 35.0 g (0.25 Mol) *Dimethyl-chlormethyl-chlorsilan* (*VI*) in 50 ccm Äther wurde unter Rühren mit einer Lösung von 4.75 g (0.125 Mol) *Lithiumalanat* in 53 ccm Äther zur Reaktion gebracht, wobei sich sofort ein farbloser Niederschlag bildete. 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß und trockenem Stickstoff vervollständigte die Umsetzung. Nach Filtration in einer Umkehrfritte wurden durch frakt. Destillation 25.2 g *VII* (89%) vom Sdp.₇₄₀ 50–52° gewonnen.

c) *Dimethyl-chlormethyl-german* (*X*): Wie vorstehend wurden aus 4.0 g (21.3 mMol) *Dimethyl-chlormethyl-chlorgerman* (*IX*) 2.75 g *X* (84%) vom Sdp.₇₄₀ 93.5–95° erhalten. IR-Spektrum: 2985 sst, 2932 st, 2857 m, 2802 schw, 2055 sst (ν GeH), 1434 sschw, 1408 schw, 1379 schw, 1342 sschw, 1243 sst (δ CH₃Ge), 1172 schw, 1117 m, 845 sst, 833 sst (ρ CH₃Ge), 792 m, 729 schw, 673 schw.

d) *Dimethylsilylmethylmagnesiumchlorid* (*VIII*): Aus 27 g (0.25 Mol) *VII* und 6.5 g (0.27 Mol) *Magnesiumspänen* in 70 ccm Äther wurde eine Grignard-Lösung bereitet. (Beim Ausbleiben der Reaktion wurde mit etwas Äthylbromid versetzt und kurz erwärmt). Nach Beendigung der Umsetzung ließ man über Nacht im verschlossenen Gefäß absitzen. Dann wurde die klare Lösung unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß abgehebert. Die acidimetrische Gehaltsbestimmung ergab eine Ausb. von 31 g *VIII* (93%).

e) *Dimethylgermanylmethylmagnesiumchlorid*: 2.75 g (18 mMol) *X* reagierten mit 0.45 g (18.5 mMol) *Mg* in 20 ccm Äther primär wie oben und die erhaltene Lösung zeigte anfangs im NMR-Spektrum zweifelsfrei die Protonensignale der Grignard-Verbindung. Diese Lösung scheidet aber laufend weiterhin flockige, farblose Niederschläge ab unter Verbrauch des

Grignard-Reagens. Umsetzungen mit dieser Lösung lieferten in keinem Fall die gewünschten Produkte. Der Zerfall der Grignard-Verbindung ist noch unklar. Weitere Versuche scheitern derzeit am schwer zugänglichen Ausgangsmaterial.

f) *2-Hetero-4-sila-isooctane IIa—d*: Als Beispiel wird die Darstellung von II d beschrieben: 5.0 g (17.5 mMol) *Trimethylchlorplumban*, suspendiert in 20 ccm Äther, wurden mit einer äther. Lösung von 18 mMol VIII (s. o.) versetzt. In spontaner exothermer Reaktion bildete sich sofort ein Niederschlag. 2 stdg. Kochen unter Rückfluß beendete die Umsetzung. Dann wurde mit Ammoniumchloridlösung vorsichtig hydrolysiert, der Ätherauszug mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert. Beim Sdp.₁ 26–27° wurden 4.9 g (86%) reines II d erhalten. Analog wurden II a, II b und II c mit den Sdp. 119°, 132–134° und 153–154° und Ausbb. von 47, 51 und 77% dargestellt. II a und II b wurden in Äther/Tetrahydrofuran (Erhöhung der Reaktionstemperatur) synthetisiert.

2. Spektren

a) ¹H-NMR-Spektren: Die NMR-Spektren aller Verbindungen wurden mit einem Varian A 60 HR-Spektrometer (60 MHz) bei 35 ± 2° aufgenommen. VIII und Dimethylgermanylmethylmagnesiumchlorid blieben in Äther gelöst, alle anderen Substanzen wurden in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen; c = 10 ± 2% (v/v). Intensitätsschwache Signale wurden an reinen Substanzen ohne Lösungsmittel gemessen. In allen Fällen war Tetramethylsilan als innerer Standard vergleichbarer Konzentration vorhanden. Fehlergrenzen ± 1 Hz, bei kleinen Differenzen der chemischen Verschiebung und kleinen Kopplungskonstanten ± 0.3 Hz.

Die NMR-Spektren aller beschriebenen Verbindungen waren so eindeutig, daß deren Zusammensetzung und Konstitution als sicher gelten kann. Auch die Infrarotspektren sicherten die Identität der Verbindungen. (Analysenwerte: Tab. 5.)

b) *Infrarotspektren*: Die Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer-infracord-spektrometer M 137 an den reinen Substanzen ohne Lösungsmittel (als Flüssigkeitsfilm zwischen Natriumchloridplatten) vorgenommen. Fehlergrenzen ± 0.05 μ.

Tab. 5. Analysenwerte

| Nr. | Summenformel | Mol.-Gew. | C | | H | |
|-----|-------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| | | | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. |
| Ib | C ₇ H ₁₈ Ge | 174.3 | 48.09 | 48.93 | 10.38 | 10.16 |
| IIb | C ₆ H ₁₈ GeSi | 190.9 | 37.75 | 37.13 | 9.50 | 9.53 |
| IIc | C ₆ H ₁₈ SiSn | 237.0 | 30.41 | 31.70 | 7.65 | 7.41 |
| IId | C ₆ H ₁₈ SiPb | 325.5 | 22.14 | 21.87 | 5.57 | 5.64 |
| X | C ₃ H ₉ ClGe | 153.2 | 23.53 | 22.91 | 5.92 | 5.81 |