

JÖRG LORBERTH und MARIA-REGINA KULA

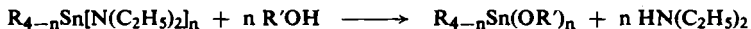
Spektroskopische Untersuchungen an Organozinnverbindungen $R_{4-n}SnX_n$

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. Juni 1964)

Die PMR-Spektren der Organozinn-diäthylamide $R_{4-n}Sn[N(C_2H_5)_2]_n$ ($R = C_2H_5, C_4H_9$) und der daraus durch Alkohololyse dargestellten Alkoxide $R_{4-n}Sn(OR')_n$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5$; $R' = CH_3, C_2H_5$) werden mitgeteilt und diskutiert. In Übereinstimmung mit unseren früheren Untersuchungen sprechen die Befunde bei den Organozinn-diäthylamiden für einen covalenten Bindungstyp, während die Spektren der Alkoxide mehr auf einen ionogenen Bindungscharakter schließen lassen. Die IR-Spektren einiger Organozinn-alkoxide werden erläutert, eine Pentakoordination des Zinns in dessen Alkoxy-Verbindungen wird diskutiert.

Die PMR-Spektren der Phenylzinn- und Methylzinn-diäthylamide haben wir bereits vollständig beschrieben¹⁾. Nachstehend möchten wir die Teilspektren der von uns zur präparativen Zwecke dargestellten Äthylzinn- und Butylzinn-diäthylamide mitteilen sowie die Spektren der aus Organozinn-diäthylamiden dargestellten Organozinnmethoxide und -äthoxide. Organozinn-alkoxide sind nunmehr einfach und in sehr guten Ausbeuten durch Alkohololyse der entsprechenden Organozinn-amide zugänglich, eine Methode, die zuerst von J. M. THOMAS bei Zinn-tetrakis-dialkylamiden²⁾ gefunden wurde und von D. SCHMID u. a.^{3,4)} auf andere Organozinnverbindungen ausgedehnt wurde:



Wir haben die Verbindungen mit $R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5$ und $R' = CH_3, C_2H_5$ für $n = 1, 2, 3$ dargestellt und untersucht. Unser Augenmerk richtete sich dabei auf die funktionellen Gruppen, d. h. die *N*-Äthyl-, *O*-Methyl- und *O*-Äthylgruppierung.

Protonensignale der *N*-Äthylgruppen

Die Methyltripletts der *N*-Äthylgruppe bei ca. 60 Hz fallen mit dem Spektrum der am Zinn gebundenen Alkylgruppen zusammen, können aber am Rand (gegen höhere Feldstärken) erkannt werden. Das normale Quartett der Methylenprotonen ist deutlich vom übrigen Spektrum getrennt. Wie in der Reihe der Methylzinn-diäthylamide ist das Methylensignal gegenüber Diäthylamin um etwa 20 Hz nach tieferen Feldstärken verschoben. Mit steigender Alkylsubstitution am Zinn wandert es geringfügig nach höheren Feldstärken.

¹⁾ M.-R. KULA, C. G. KREITER und J. LORBERTH, Chem. Ber. **97**, 1294 [1964].

²⁾ Canad. J. Chem. **39**, 1368 [1961].

³⁾ Dissertat. D. SCHMID, Univ. München 1963.

⁴⁾ E. AMBERGER, M.-R. KULA und J. LORBERTH, Angew. Chem. **76**, 145 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 138 [1964].

Spin-Spin-Kopplung $^{117,119}Sn-N-CH_2-CH_3$

Zu beiden Seiten des Quartetts der Methylenprotonen treten Satellitensignale durch Spin-Spin-Kopplung der Isotope ^{117}Sn und ^{119}Sn mit den Methylenprotonen auf. Wegen der Quadrupolwechselwirkung von ^{14}N mit den benachbarten Kernen sind diese Signale etwas verbreitert und eine Aufspaltung ist nicht mehr erkennbar. Die Kopplungskonstanten $J(^{117,119}Sn-N-CH_2-CH_3)$ der Äthylzinnverbindungen unterscheiden sich kaum von denen der Butylzinnverbindungen, sind aber deutlich geringer als die in der Methylreihe gemessenen Werte. Mit steigender Alkylsubstitution am Zinn verringert sich die Konstante. Diese Wirkung ist bei den Äthyl- und Butylzinn-diäthylamiden stärker ausgeprägt als bei den Methylzinn-diäthylamiden.

Protonensignale der Zinn-Alkylgruppen

Die Butylgruppen ergeben ein unübersichtliches Spektrum, das nicht näher untersucht wurde.

Bei den Äthylverbindungen wurden aus Satellitenmessungen und gedehnten Spektren Werte ermittelt, soweit dies zweifelsfrei möglich war (Tab. 4). In allen von uns untersuchten bzw. in der Literatur beschriebenen Äthylzinnverbindungen $(CH_3CH_2)_{4-n}SnX_n$ ^{5,6)} ist die chemische Verschiebung der Methylen- und Methylprotonen nicht sehr voneinander verschieden. Daher findet man kein einfaches Äthylspektrum mehr, sondern ein kompliziert zusammengesetztes Multipllett, das auch zu einem Singulett entarten kann. Ausgehend vom Zinntetraäthyl mit den chemischen Verschiebungen $\delta SnCH_2CH_3 = 47$ Hz und $\delta SnCH_2CH_3 = 71$ Hz werden bei Ersatz von Äthylgruppen durch elektronegative Liganden die Protonensignale nach niederen Feldstärken verschoben. Dabei wird das Signal der Methylenprotonen stärker beeinflusst und die Signale der Methylen- und Methylprotonen rücken zusammen. Gleichzeitig erhöhen sich die Kopplungskonstanten.

Als interessanter Extremfall ist dazu in der Tab. 3 und in der Abbild. das Spektrum des Äthylzinn-trichlorids wiedergegeben. Hier erscheint das Methylensignal sogar bei tieferen Feldstärken als das Methylsignal, und zwar als Quartett bei 147.8 Hz gegenüber dem Triplet bei 91.2 Hz. Auch die Kopplungskonstanten $J(^{117,119}SnCH_2CH_3)$ und $J(^{117,119}SnCH_2CH_3)$ sind außerordentlich stark vergrößert und wurden in dieser Höhe unseres Wissens bei Äthylgruppen noch nie beobachtet.

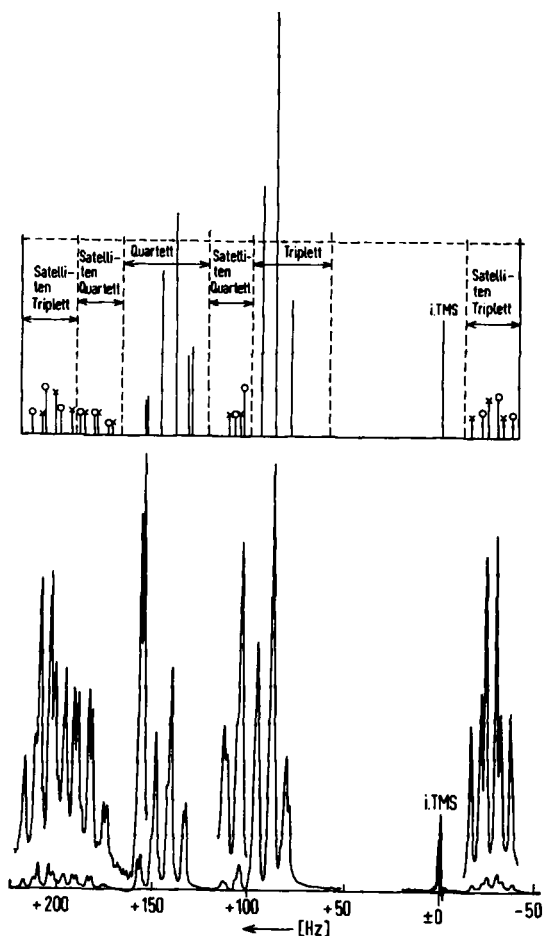
Protonensignale der Zinn-Methyl- und Zinn-Phenyl-Gruppen

Das scharfe Methylsingulett verschiebt sich in den Verbindungsreihen $(CH_3)_{4-n}Sn(OCH_3)_n$ und $(CH_3)_{4-n}Sn(OC_2H_5)_n$ mit steigendem n nach niederen Feldstärken, wie es auch von anderen Methylzinnverbindungen mit elektronegativen Liganden bekannt ist^{1,5,7)}. Bei den Phenylverbindungen reichte die Anzahl der meßbaren Verbindungen nicht aus, um zu einem sicheren Urteil zu gelangen. Es scheint, daß die breiteren Banden der *m,p*-ständigen Phenylprotonen mit steigender Zahl der Alkoxygruppen im Molekül nach höheren Feldstärken wandern, während das Signal der *o*-ständigen Phenylprotonen im wesentlichen an der gleichen Stelle erscheint.

⁵⁾ H. SCHMIDBAUR und H. HUSSEK, J. organometall. Chem. 1, 244 [1964].

⁶⁾ P. T. NARASIMHAN und M. T. ROGERS, J. chem. Physics 34, 1049 [1961].

⁷⁾ M. P. BROWN und D. E. WEBSTER, J. physic. Chem. 64, 698 [1960], C. 1961, 8972.



PMR-Spektrum von $C_2H_5SnCl_3$, 20-proz. CCl_4 -Lösung, i. TMS.

Spin-Spin-Kopplung $^{117,119}Sn-CH_3$

Die Spin-Spin-Kopplung der Methylprotonen mit den benachbarten Zinnkernen nimmt in den Verbindungen $(CH_3)_{4-n}Sn(OR)_n$ mit steigendem n deutlich zu. Der Einfluß der *O*-Methylgruppen wirkt sich dabei anscheinend viel stärker aus als der der *O*-Äthylgruppen. Die Satellitensignale sind deutlich aufgespalten.

Protonensignale der O-Methylgruppen

Die Protonen der *O*-Methylgruppen in den Verbindungsreihen $R_{4-n}Sn(OCH_3)_n$ ergeben ein scharfes Signal mit einer Halbwertsbreite von 1–1.5 Hz, das gegenüber Methanol mit der chemischen Verschiebung 200 Hz geringfügig nach niederen Feldstärken verschoben ist. Dabei wirkt sich ein Phenylrest am Zinn stärker aus als ein Alkylrest. Bei einer Reihe gemessener Äthyl- und Butylzinnmethoxide trat das Signal bei 211 ± 1 Hz auf. Die Lage des Signals ist weitgehend unabhängig von der Anzahl der *O*-Methylgruppen im Molekül.

In den Monoalkylzinnverbindungen ist das Signal verbreitert, zeigt aber keine Feinstruktur. Diese Verbindungen sind in unpolaren Lösungsmitteln nahezu unlöslich und möglicherweise in dem zur Messung benutzten Bromoform nicht als einfache Moleküle gelöst. (Auch in Bromoform ist die Löslichkeit außerordentlich gering.) Die chemische Verschiebung der *O*-Methylgruppe ist bei den Monoalkylzinnmethoxiden größer als bei den Trialkyl- und Dialkylzinnmethoxiden, jedoch sind diese Werte nicht streng vergleichbar, da in einem anderen Lösungsmittel gemessen werden mußte.

Eine Kopplung der Zinnisotope ^{117}Sn und ^{119}Sn mit den Protonen der über den Sauerstoff gebundenen Methylgruppen wurde nicht beobachtet. Dies spricht für einen mehr ionogenen Bindungscharakter.

Protonensignale der O-Äthylgruppen

In den Methylzinnäthoxiden erscheinen die Signale der *O*-Äthylgruppen — ein Triplett für die Methylprotonen, ein Quartett für die Methylenprotonen — nahezu an der gleichen Stelle wie im Äthanol. Das von den Methylprotonen herrührende Signal bei etwa 70 Hz fällt mit den Signalen der am Zinn gebundenen Alkylgruppen zusammen und kann in den Trialkylzinnverbindungen nicht klar unterschieden werden. Die Methylenprotonen ergeben ein normales Quartett; in den Monoalkylzinnverbindungen ist dieses Quartett auffallend stark nach niederen Feldstärken verschoben, auch in den Phenylverbindungen erfährt es eine Verschiebung in die gleiche Richtung.

Eine Kopplung der Zinnkerne mit den über den Sauerstoff gebundenen Methylenprotonen trat nicht auf.

Infrarot-Spektren) der Organozinn-methoxide und -äthoxide*

In Tab. 6 sind die Banden der IR-Spektren zusammengestellt und zugeordnet. Die Methylzinnäthoxide zeigen dabei ein klareres Bild mit konstanter Lage oder eindeutigem Gang vergleichbarer Frequenzen. Bei den Methylzinnmethoxiden treten Unstetigkeiten und größere Abweichungen auf. Dies ist auf unterschiedliche Strukturen im kristallinen Zustand zurückzuführen. Besonders interessant waren für uns die Spektren der Trimethylzinn-Verbindungen, nachdem für das Trimethylzinnhydroxid⁸⁾ (und andere Trimethylzinn-Verbindungen⁹⁻¹⁴⁾ eine Pentakoordination am Zinn mit planarer Trimethylzinn-Gruppierung gefunden worden war. Im Trimethylzinnmethoxid ist die Zuordnung der beobachteten Banden bei 548 und 534/cm nicht ganz eindeutig zu treffen. KRIEGSMANN⁸⁾ und Mitarbb. fanden die asymmetrische Sn—C₃-

*) Die IR-Spektren der hier besprochenen Organozinn-alkoxide sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.) referiert werden.

8) H. KRIEGSMANN, H. HOFFMANN und S. PISCHTSCHAN, Z. anorg. Chem. **315**, 283 [1962].

9) G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUITEN und M. J. JANSSEN, Chimia **16**, 10 [1962].

10) R. BEATTIE, G. P. McQUILLAN und R. HULME, Chem. and Ind. **1962**, 1429.

11) O. OKAWARA, D. E. WEBSTER und E. G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3287 [1960].

12) B. J. HATHAWAY und D. E. WEBSTER, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 13.

13) H. C. CLARK, R. J. O'BRIEN und J. TROTTER, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 85.

14) H. C. CLARK und R. J. O'BRIEN, Inorg. Chem. **2**, 1020 [1963].

Valenzschwingung im festen Zustand bei 543/cm und vermuten die Sn—O-Schwingung bei 518/cm; in gelöstem Zustand treten die entsprechenden Banden bei 537 und 576/cm auf, außerdem erscheint hier die symmetrische Sn—C₃-Valenzschwingung bei 507/cm.

Wir möchten die Bande bei 548/cm der Sn—O-Schwingung und die intensivere Bande bei 534/cm der asymmetrischen Sn—C₃-Valenzschwingung zuschreiben; die symmetrische Sn—C₃-Schwingung tritt als Schulter im Bandenzug bei 507/cm in Erscheinung. Im Trimethylzinn-methoxid ist die Trimethylzinn-Gruppierung also nicht mehr streng planar gebaut, jedoch ist auch hier eine Pentakoordination am Zinn anzunehmen. Aus dem Auftreten der symmetrischen Sn—C₃-Valenzschwingung, ihrer Zunahme an Intensität und ihrer Verschiebung nach höheren Wellenzahlen in der Reihenfolge (CH₃)₃SnOH — (CH₃)₃SnOCH₃ — (CH₃)₃SnOC₂H₅ läßt sich die Abschwächung der Pentakoordination ablesen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. WIBERG für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT gebührt unser Dank für die Gewährung eines Stipendiums für M.-R. K. Reichliche und dauernde Unterstützung durch Chemikalienspenden fanden wir durch die SCHERING AG, Werk Bergkamen, die FARBWERKE HOECHST, Werk Gendorf, M. & T. CHEMICALS INC., USA und nicht zuletzt durch den FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE.

Fräulein A. BÜHLER und Fräulein G. AMANN möchten wir auch hier für die Aufnahme der Spektren danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterialien: Die benötigten *Organozinn-diäthylamide* wurden aus den *Chloriden* durch Umsetzung mit *Lithiumdiäthylamid* in absol. Petroläther gewonnen.

Zur Gewinnung der *Organozinn-alkoxide* wurde das jeweilige *Organozinn-diäthylamid* mit absol. Pentan verdünnt und unter Stickstoff mit überschüss. *Methanol* oder *Äthanol* versetzt. Unter Rühren wurde noch einige Zeit unter Rückfluß gekocht, schließlich wurden alle flüchtigen Bestandteile i. Hochvak. bei Raumtemperatur entfernt. Die Reinigung des Rückstandes erfolgte bei Flüssigkeiten durch fraktionierte Destillation i. Hochvak., bei Festsubstanzen durch Hochvak.-Sublimation oder mehrmaliges Waschen mit absol. Pentan. Die Analysen und die Flächenintegrale der PMR-Spektren bestätigten die Reinheit und Zusammensetzung der Verbindungen. Alle Organozinn-alkoxide hydrolysieren leicht und müssen unter den üblichen Schutzmaßnahmen gehandhabt werden. Ausb. durchwegs > 80% (Tab. 1 und 2).

Die Literatursiedepunkte und -schmelzpunkte wurden z. T. der ausgezeichneten Zusammenstellung „Organotin Compounds“ von R. K. INGHAM, S. D. ROSENBERG und H. GILMAN¹⁵⁾ entnommen.

Aufnahme der PMR-Spektren: Die Spektren wurden bei 32° mit einem A 60 Analytical NMR-Spektrometer der Varian-Ass., Palo Alto, an 20-proz. CCl₄-Lösungen (bei geringerer Löslichkeit gesättigte CCl₄- oder Bromoform-Lösungen unbekannter Konz.) mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die Angaben der chemischen Verschiebung δ beziehen sich auf das TMS-Signal in Hz, wobei nach niederen Feldstärken positive Werte angegeben werden (Tab. 3, 4 und 5).

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin Elmer 21 mit NaCl- bzw. CsBr-Optik. Die Verbindungsreihe (CH₃)_{4-n}Sn(OCH₃)_n wurde als Suspension in Nujol und Hostafon, die Reihe (CH₃)_{4-n}Sn(OC₂H₅)_n flüssig in kapillarer Schichtdicke vermessen (Tab. 6).

¹⁵⁾ Chem. Reviews 60, 459 [1960].

Tab. 1. Dargestellte Organozinnverbindungen $R_{4-n}SnX_n$

Nr.	Verbindung	Eigenschaften	Lit.-Schmp. bzw. -Sdp.
1	$(C_2H_5)_3SnN(C_2H_5)_2$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 40°	Sdp. ₇₂₀ 225° ¹⁶⁾
2	$(C_2H_5)_2Sn[N(C_2H_5)_2]_2$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 77°	Sdp. ₁ 108° ¹⁶⁾
3	$C_2H_5Sn[N(C_2H_5)_2]_3$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 76°	
4	$(C_4H_9)_3SnN(C_2H_5)_2$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 95°	Sdp. _{0.1} 115—120° ³⁾
5	$(C_4H_9)_2Sn[N(C_2H_5)_2]_2$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 98°	Sdp. _{0.1} 95—105° ³⁾
6	$C_4H_9Sn[N(C_2H_5)_2]_3$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 96°	Sdp. ₁ 115° ³⁾
7	$(CH_3)_3SnOCH_3$	farbl. Krist., Schmp. 75°	Schmp. 75° ⁴⁾
8	$(CH_3)_2Sn(OCH_3)_2$	farbl. Krist., Schmp. 86°	Subl. v. 60—70°/HV ¹⁷⁾
9	$CH_3Sn(OCH_3)_3$	farbl. Pulver, Schmp. 195°	
10	$(CH_3)_3SnOC_2H_5$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 81°	Sdp. ₇₂₀ 66° (?) ¹⁵⁾
11	$(CH_3)_2Sn(OC_2H_5)_2$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 82°	Sdp. ₁ 75—85° ³⁾
12	$CH_3Sn(OC_2H_5)_3$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 110°	
13	$(C_2H_5)_3SnOCH_3$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 37°	Sdp. ₂₀ 83—90° ¹⁷⁾ ; Sdp. ₁₃ 73° ¹⁵⁾
14	$(C_2H_5)_2Sn(OCH_3)_2$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 105°	Sdp. _{0.1} 80—85° ¹⁷⁾
15	$C_2H_5Sn(OCH_3)_3$	farbl. Krist., Schmp. 165°	
16	$(C_2H_5)_3SnOC_2H_5$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 45°	Sdp. ₁₃ 82° ¹⁵⁾
17	$(C_2H_5)_2Sn(OC_2H_5)_2$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 75°	Sdp. _{0.3} 90° ¹⁸⁾
18	$C_2H_5Sn(OC_2H_5)_3$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 127—130°	
19	$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 87°	Sdp. ₁ 98—100° ¹⁷⁾
20	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 110°	Sdp. ₁ 136—139° ¹⁵⁾
21	$C_4H_9Sn(OCH_3)_3$	farbl. Pulver, Schmp. 250° (Zers.)	Schmp. 250° ³⁾
22	$(C_4H_9)_3SnOC_2H_5$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 80°	Sdp. ₁ 95—105° ³⁾
23	$(C_4H_9)_2Sn(OC_2H_5)_2$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 107°	erwähnt ohne Sdp. ¹⁵⁾
24	$C_4H_9Sn(OC_2H_5)_3$	farbl. Flüss., Sdp. _{0.1} 130°	
25	$(C_6H_5)_3SnOCH_3$	farbl. Krist., Schmp. 120°	Schmp. 65—66° ¹⁷⁾
26	$(C_6H_5)_2Sn(OCH_3)_2$	farbl. Pulver, Schmp. 186°	Schmp. 270° (Zers.) ¹⁵⁾
27	$C_6H_5Sn(OCH_3)_3$	farbl. Pulver, Schmp. 212°	
28	$(C_6H_5)_3SnOC_2H_5$	farbl. Krist., Schmp. 112°	
29	$(C_6H_5)_2Sn(OC_2H_5)_2$	farbl. Pulver, Schmp. 95°	Schmp. 124° (Zers.) ¹⁵⁾
30	$C_6H_5Sn(OC_2H_5)_3$	farbl. Pulver, Schmp. 119°	

Tab. 2. Analysen *) der bisher noch nicht in der Literatur beschriebenen Organozinnverbindungen $R_{4-n}SnX_n$

Nr. aus Tab. 1	Verbindung	Mol.-Gew.	C		H		Sn	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
9	$CH_3Sn(OCH_3)_3$	(226.8)	21.1	20.73	5.3	5.25	52.4	51.85
12	$CH_3Sn(OC_2H_5)_3$	(268.9)	31.3	31.18	6.7	6.71	44.2	44.0
15	$C_2H_5Sn(OCH_3)_3$	(240.9)	24.82	23.10	5.82	5.56	49.4	49.10
18	$C_2H_5Sn(OC_2H_5)_3$	(282.9)	33.9	34.25	7.1	6.88	42.0	41.66
24	$C_4H_9Sn(OC_2H_5)_3$	(311.0)	38.5	38.4	7.7	7.73	38.3	38.12
27	$C_6H_5Sn(OCH_3)_3$	(288.9)	37.5	39.8	4.85	4.75	41.25	41.48
28	$(C_6H_5)_3SnOC_2H_5$	(427.1)	60.8	60.23	5.05	5.15	30.1	29.7
30	$C_6H_5Sn(OC_2H_5)_3$	(331.0)	43.5	43.2	6.02	5.84	36.0	36.35

*) Die C,H-Analysen wurden vom Instituts-Mikrolabor ausgeführt; die Bestimmung von Zinn erfolgte durch Aufschluß der Verbindung mit Oleum pur., veraschen zu SnO_2 und Glühen bei 1100° bis zur Gewichtskonstanz.

¹⁶⁾ Dissertat. R. RIEGER, Univ. München 1962.

¹⁷⁾ Dissertat. M.-R. KULA, Univ. München 1962.

¹⁸⁾ W. GERRARD, E. F. MOONEY und R. G. REES, J. chem. Soc. [London] 1964, 740.

Tab. 3. Vergleich der chemischen Verschiebung δ und Kopplungskonstanten J (in Hz) von $(C_2H_5)_4Sn$ und $C_2H_5SnCl_3$

Verbindung	δ SnCH ₂ CH ₃	δ SnCH ₂ CH ₃	$J^{117}SnCCH$	$J^{119}SnCCH$
$(C_2H_5)_4Sn$	47.0	71.0	67.0	69.2
$C_2H_5SnCl_3$	147.8	91.2	231.5	242.3

Tab. 4. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J (in Hz) von Organozinnverbindungen $R_{4-n}SnX_n$ für $R = C_2H_5, C_4H_9, X = N(C_2H_5)_2, OCH_3, OC_2H_5, n = 1, 2, 3$

R_{4-n}	δ SnCH ₂	δ SnCCH ₃	$J^{117}SnCCH$	$J^{119}SnCCH$	$J^{117,119}SnNCH_2$	δ NCH ₂ CH ₃	δ NCH ₂ CH ₃	δ OCH ₃	δ OCH ₂ CH ₃	δ OCH ₂ CH ₃
$(C_2H_5)_3$	(68) 72 71	74 77.5 78	77.2 79.5 80	80.5 83.0 83.5	38.8 — —	176.0 — —	61.7 — —	— 212.0 —	— — 226.3	— — ?
$(C_2H_5)_2$	(70)	(74) 79	—	—	40.8	177.2	61.0	— 211.5	— —	— —
C_2H_5	76 (74) 84 83	78	115.4	121.0	43.7	180.0	62.5	— 219.0 ^{a)}	— —	225.5 68.3
$(C_4H_9)_3$					38.2	173.5	(58)	— 210.5	— 221	— (64)
$(C_4H_9)_2$					40.0	176.2	60.5	— 211.5	— 224.5	— 68.0
C_4H_9					43.3 ^{b)}	186.2	66.5	— 215.5 ^{a)}	— 241.0	— 75.6

a) Lösungsmittel Bromoform. b) Lösungsmittel Benzol.

Tab. 5. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J (in Hz) für Organozinn-alkoxide $R_{4-n}Sn(OR')_n$ für $R = CH_3, C_6H_5, R' = CH_3, C_2H_5, n = 1, 2, 3$

Verbindung	δ CH ₃ Sn	$J^{117}SnCH_3$	$J^{119}SnCH_3$	δ OCH ₃	δ OCH ₂ CH ₃	δ OCH ₂ CH ₃
$(CH_3)_3SnOCH_3$	21.5	54.9	56.7	209	—	—
$(CH_3)_2Sn(OCH_3)_2$	29.5	70.8	74.3	206.5	—	—
$(CH_3)_3SnOC_2H_5$	21.7	55.5	58.0	—	216.3	66.5
$(CH_3)_2Sn(OC_2H_5)_2$	26.3	56.4	58.8	—	219.2	70.8
$CH_3Sn(OC_2H_5)_3$	37.6	72.0	74.4	—	230.7	70.5
	δ ortho	δ meta, para				
$(C_6H_5)_3SnOCH_3$	454.2	444.0		221.2	—	—
$C_6H_5Sn(OCH_3)_3$ *)	458.4	441.0		213.0	—	—
$(C_6H_5)_3SnOC_2H_5$	454.2	448.8		—	234.3	70.0
$(C_6H_5)_2Sn(OC_2H_5)_2$	453.6	439.2		—	232.8	68.8

*) Substanz war ätherhaltig, nach vollständigem Entfernen des Äthers i. Hochvak. war das Produkt nicht mehr löslich.

Tab. 6. IR-Banden (cm^{-1}) der Methylzinn-alkoxide $(CH_3)_{4-n}Sn(OR')_n$
 für $R = CH_3, C_2H_5, n = 1, 2, 3$

$(CH_3)_{4-n}Sn(OCH_3)_n$			
$(CH_3)_3SnOCH_3$	$(CH_3)_2Sn(OCH_3)_2$	$CH_3Sn(OCH_3)_3$	
3017 m	2938 st	2941 st	$(\nu_{as}SnCH_3)$
2941 st	2882 (?)sh		(ν_sSnCH_3)
2899 st	2833 (?)m	2851 m	$(\nu_{as}OCH_3)$
2829 m	2813 m	2813 m	(ν_sOCH_3)
1468 sw	1465 sw	1465 } sh	} ν_{CH_3}
1450 sw	1448 m	1447 } m	
1397 sw	1405 sw	1398 } sw	
1193 st	1186 m	1189 m	$\delta_{as}SnCH_3$
1177 sw	1168 sw	1169 sw	δ_sSnCH_3
1075 sh	1066 sst	1073 sst	$\nu_{as}C-O$
1035 sst	1047 st	1022 sst	ν_sC-O
	1037 sh		
766 sst	773 sst	776 m	ρCH_3Sn
734 m	735 sh	744 st	
		726 m	
548 m	642 m	648 } sw	ν_{Sn-O}
	604 st		
534 st	561 st	535 m	$\nu_{as}Sn-C$
507 sh	522 sw	491 sw	ν_sSn-C
	513 sw		
	501 sh		

$(CH_3)_{4-n}Sn(OC_2H_5)_n$			
$(CH_3)_3SnOC_2H_5$	$(CH_3)_2Sn(OC_2H_5)_2$	$CH_3Sn(OC_2H_5)_3$	
2972 st	2967 st	3006 st	$(\nu_{as}SnCH_3)$
2910 m	2924 m	2963 st	(ν_sSnCH_3)
2859 m	2874 m	2890 st	(ν_sOCH_3)
1443 sw	1453 ssw	1446 } m	} ν_{CH_3}/CH_2
	1442 sw		
1377 m	1380 st	1383 } st	} δ_{CH_3}/CH_2
1357 sh	1361 sh	1365 } sh	
1188 sw	1188 sw	1191 m	δ_sSnCH_3
1155 sh	1155 sw	1157 m	
1098 sst	1101 sst	1104 sst	$\nu_{as}C-O$
1054 sst	1057 sst	1059 sst	ν_sC-O
		1042 sh	
888 sh	893 sh	895 sh	$\nu C-C$
880 m	883 st	880 st	
773 sst	774 st	773 st	ρCH_3Sn
		742 sw	
597 sh	639 sw	652 } sw	} ν_{Sn-O}
	605 st	622 } sh	
		586 } (?)m	
540 st	556 m	550 sw	$\nu_{as}Sn-C$
510 sw	510 m	516 sw	ν_sSn-C