

## MARIA-REGINA KULA, EBERHARD AMBERGER und HUBERT RUPPRECHT

### PMR-Untersuchungen an Triorganozinnhydriden

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 6. August 1964)

Die Kopplungskonstanten  $J(^{117,119}\text{SnH})$  und  $J(\text{HCSnH})$  sowie die chemische Verschiebung für das Signal des direkt am Metall gebundenen Wasserstoffs in einer Reihe von Triorganozinnhydriden werden mitgeteilt und diskutiert.

Nachdem in neuerer Zeit interessante Reaktionen von Organozinnhydriden<sup>1-6)</sup> aufgefunden wurden, stellt sich erneut die Frage nach dem Charakter der Zinn-Wasserstoff-Bindung. H. KRIEGSMANN und K. ULBRICHT<sup>7)</sup> geben eine ausführliche Diskussion aller die Zinn-Wasserstoff-Bindung beeinflussenden Momente. Sie untersuchten in diesem Zusammenhang die IR- und Raman-Spektren einiger Triorganozinnhydride. Als Maß für die Wirkung von Substituenten auf die Frequenz und Intensität der Sn-H-Valenzschwingung benutzen sie die Taftschen  $\sigma^*$ -Konstanten. Diese Konstanten zeigen auch Zusammenhänge mit kernmagnetischen Größen, wie der chemischen Verschiebung<sup>8)</sup> und den Spin-Spin-Kopplungskonstanten<sup>9)</sup>. Die Kernresonanzspektroskopie erschien uns besonders geeignet, um Aussagen über den direkt am Zinn gebundenen Wasserstoff zu erhalten.

Bisher sind die PMR-Spektren des Zinnwasserstoffs  $\text{SnH}_4$ <sup>9)</sup>, der Methylzinnhydride  $(\text{CH}_3)_n\text{SnH}_{4-n}$ <sup>9,10)</sup> und der Phenylzinnhydride  $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{SnH}_{4-n}$ <sup>11)</sup> beschrieben worden. Wir haben eine Reihe von Triorganozinnhydriden gemessen. Dabei galt unser Interesse der Größe und Substituentenabhängigkeit der Kopplungskonstanten  $J(^{117,119}\text{SnH})$  und der chemischen Verschiebung SnH. Die Signale der Alkylgruppen wurden nicht näher untersucht. Nachdem uns die Arbeit von H. KRIEGSMANN und K. ULBRICHT<sup>7)</sup> bekannt wurde, haben wir in Ergänzung der von ihnen angegebenen Werte auch die Sn-H-Valenzschwingung im IR-Spektrum bestimmt.

Tab. 1 zeigt die gemessenen Werte für die chemische Verschiebung des Zinnhydrid-Signals, die Kopplungskonstanten  $J(^{117,119}\text{SnH})$  und  $J(\text{HCSnH})$  sowie die Frequenz der Sn-H-Valenzschwingung für eine Reihe von Triorganozinnhydriden  $\text{R}_3\text{SnH}$ .

- 1) E. AMBERGER und M.-R. KULA, Chem. Ber. **96**, 2560 [1963].
- 2) G. J. M. VAN DER KERK und Mitarbb., Chem. and Ind. **1956**, 352; Angew. Chem. **70**, 298 [1958]; J. appl. Chem. **9**, 106 [1959]; Chimia [Zürich] **16**, 122 [1962].
- 3) G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN und J. G. NOLTES, J. appl. Chem. **7**, 356 [1957].
- 4) W. P. NEUMANN, H. NIERMANN und R. SOMMER, Liebigs Ann. Chem. **659**, 27 [1962].
- 5) W. P. NEUMANN und Mitarbb., Angew. Chem. **75**, 166, 225, 790 [1963]; **76**, 52 [1946]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 100, 165, 547 [1963]; **3**, 133 [1964].
- 6) H. C. CLARK, S. G. FURNIVAL und J. T. KWON, Canad. J. Chem. **41**, 2889 [1963].
- 7) Z. anorg. allg. Chem. **328**, 90 [1964].
- 8) A. N. EGOROCHKIN und Mitarbb., Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Sektion Chemie, **1963**, 1865, 1868; C. A. **60**, 4978 [1964].
- 9) N. FLITCROFT und H. D. KAESZ, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1377 [1963].
- 10) H. C. CLARK, J. T. KWON, L. W. REEVES und E. J. WELLS, Canad. J. Chem. **41**, 3005 [1963].
- 11) E. AMBERGER, H. P. FRITZ, C. G. KREITER und M.-R. KULA, Chem. Ber. **96**, 3270 [1963].

Außerdem sind die Summe der Taftschen  $\sigma^*$ -Konstanten für die Substituenten R aufgeführt, soweit sie in der Literatur gefunden wurden<sup>12)</sup>.

Tab. 1. PMR- und IR-Daten sowie die Summe der Taftschen  $\sigma^*$ -Konstanten für Triorganozinnhydride  $R_3SnH$

Verbindung	$\delta_{SnH}$ (Hz) <sup>a)</sup>	Multi- plett	$J(^{117}SnH)$ (Hz) <sup>a)</sup>	$J(^{119}SnH)$ (Hz) <sup>a)</sup>	$J(HCSnH)$ (Hz) <sup>a)</sup>	$\nu_{Sn-H}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Sigma\sigma^*$	PMR IR Lit.
$(CH_3)_3SnH$	283.8	10	1664.0	1744.0	2.37	1837	0.000	9,7)
$\dot{A}t_3SnH$	293.5	x	1539.6	1612.4	x	1816	-0.300	7)
n-Prop <sub>3</sub> SnH	290.0	7	1533.7	1604.8	1.77	1807	-0.345	
i-Prop <sub>3</sub> SnH	308.2	x	1437.8	1505.0	x	1787	-0.570	
n-Bu <sub>3</sub> SnH	290.2	7	1536.4	1607.8	1.79	1813	-0.390	7)
i-Bu <sub>3</sub> SnH	293.0	7	1532.6	1604.4	1.80	1817	-0.375	
n-Oct <sub>3</sub> SnH	290.3	7	1534.4	1604.7	1.80	1805		
$Ph_3SnH$	409.6		1850.8	1935.8		1847	+1.80	11,7)
$[(p)H_3C-C_6H_4]_3SnH$	425.0		1825.9	1911.2		1835		
$(CH_3)_2Sn \begin{matrix} \diagup CF_2CF_2H \\ \diagdown H \end{matrix}$	331.8	(126)	1889.4	1976.6				10)

a) Siehe Erläuterungen im Versuchsteil, Abschnitt PMR-Spektren.

In den betrachteten Verbindungen ändert sich die Wertigkeit des Zinns nicht, und die  $sp^3$ -Hybridisierung am Zentralatom bleibt erhalten. Die einzelnen Hydride unterscheiden sich nur in der Elektronegativität der organischen Reste R. Wie neuere theoretische Arbeiten zeigen<sup>13)</sup>, wird das Zentralatom den s-Anteil in den hybridisierten Orbitalen gegen den elektropositiven Liganden anreichern. Der s-Anteil des bindenden Orbitals aber ist bestimmend für den Fermi-Kontaktterm und damit für die Größe der Kopplungskonstanten<sup>14, 15, 9, 10)</sup>. Da die Elektronegativität der organischen Reste R nicht genau bekannt ist, werden hier die Taftschen  $\sigma^*$ -Konstanten als Maßstab für die Polarität der Substituenten angegeben.

Erwartungsgemäß sinken die Kopplungskonstanten  $J(^{117,119}SnH)$  mit zunehmend elektropositiven Alkylgruppen am Zinn vom Trimethylzinnhydrid zum Triisopropylzinnhydrid ab, da der s-Anteil in dem bindenden Orbital verringert wird. In der gleichen Richtung nimmt die Polarität der Zinn-Wasserstoff-Bindung (und die Bindungslänge) zu. Dies führt zu einer Verschiebung der Sn-H-Valenzschwingung nach tieferen Wellenzahlen<sup>7)</sup>, wobei wiederum der niedrigste Wert für das Triisopropylzinnhydrid gemessen wurde. Durch die elektropositiven Liganden R wird die Zinn-Wasserstoff-Bindung zunehmend in der Richtung eines hydridischen Wasserstoffs  $R_3Sn^{\delta+}-H^{\delta-}$  polarisiert. Für diesen Fall sollte man eine steigende diamagnetische Abschirmung dieses Wasserstoffs erwarten und damit eine Verschiebung des Signals nach höheren Feldstärken. Die Angabe der chemischen Verschiebung dieses Signals in Tab. 1 beruht auf Messungen an reinen Substanzen und ist daher nicht exakt. Jedoch kann hier

12) R. W. TAFT JR., in M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York 1956.

13) H. A. BENT, Canad. J. Chem. 38, 1235 [1960]; Chem. Reviews 61, 275 [1961]; J. inorg. nuclear Chem. 19, 43 [1961].

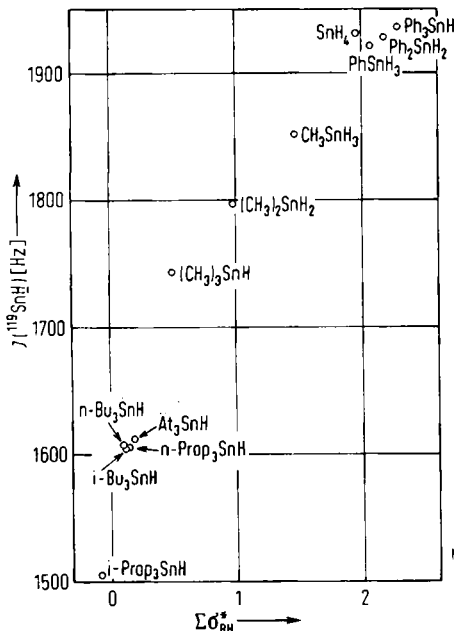
14) M. KARPLUS und D. H. ANDERSON, J. chem. Physics 30, 6 [1959].

15) C. JUAN und H. S. GUTOWSKI, J. chem. Physics 37, 2198 [1962].

wegen des geringen Anteils des betrachteten Kerns an der Gesamtmenge Wasserstoff in den Verbindungen nicht in ausreichender Verdünnung gearbeitet werden. Die chemische Verschiebung zeigt einen eindeutigen Gang. Entgegen den Erwartungen wandern aber die Signale bei abnehmenden Werten für die Taft-Konstanten nach niederen Feldstärken. Dasselbe zeigt sich auch in der Reihe der Methylzinnhydride, für die Meßwerte in verdünnter Lösung vorliegen. Eine Erklärung dafür kann z. Z. nicht gegeben werden.

In den Alkylzinnhydriden zeigt das Signal des am Zinn gebundenen Wasserstoffs eine Feinstruktur, die aus der Kopplung dieses Wasserstoffs mit den Protonen der Alkylgruppen resultiert. In der Äthyl- und Isopropylverbindung ist das Signal infolge Überlagerung der Kopplungen  $J(\text{HCCSnH})$  und  $J(\text{HCSnH})$  verbreitert und nicht mehr in diskrete Multipletts aufzulösen. In den länger-kettigen Alkylgruppen wird ein Septett beobachtet, d. h., es tritt eine deutliche Kopplung nur noch mit den Protonen der drei  $\alpha$ -ständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppen ein. Die Kopplungskonstanten  $J(\text{HCSnH})$  betragen unabhängig von der Kettenlänge  $1.79 \pm 0.02$  Hz und sind damit um 0.6 Hz geringer als im Trimethylzinnhydrid.

Elektronegative Substituenten am Zinn, wie die Phenyl- oder die  $\text{HF}_2\text{C}-\text{CF}_2$ -Gruppe, erhöhen die Kopplungskonstanten  $J(^{119}\text{SnH})$ . Hier wird der s-Anteil in dem bindenden Orbital erhöht, da der Wasserstoff in diesem Fall der elektropositivere Ligand ist.

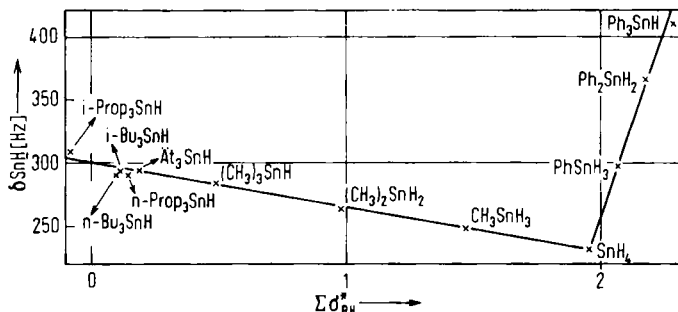


Abbild. 1  
Abhängigkeit  
der Kopplungskonstanten  
 $J(^{119}\text{SnH})$   
für Zinnhydride von der  
Summe der  
Taftschen  $\sigma^*$ -Konstanten  
aller Liganden ( $H = +0.49$ )

Die Kopplungskonstanten  $J(^{119}\text{SnH})$  zeigen sehr empfindlich geringe elektronische Unterschiede in den Bindungsverhältnissen an. Trägt man die bisher bekannten Werte für die Zinnhydride gegen die Summe der Taftschen  $\sigma^*$ -Konstanten aller Liganden auf (Abbild. 1), so sind die qualitativen Zusammenhänge, aber keine linearen

Beziehungen zwischen diesen Größen zu erkennen. Die Werte für die Phenylzinnhydride erscheinen zu niedrig. Dies kann durch die benachbarten  $\pi$ -Systeme bewirkt sein. Der für das Tritolylzinnhydrid gemessene Wert ordnet sich gut ein.

Trägt man in gleicher Weise die chemische Verschiebung des Zinnhydridsignals gegen die Summe der Taftkonstanten auf (Abbild. 2), so fällt eine deutliche Unstetigkeit zwischen den Kurvenzügen der Alkyl- und Phenylzinnhydride auf, für die bisher keine befriedigende Erklärung gefunden werden konnte. Überraschend gut ordnet sich hier der bei ganz anderen Bedingungen ( $-50^\circ$ ) gemessene Wert für den Zinnwasserstoff  $\text{SnH}_4$  ein.



Abbild. 2. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{SnH}}$  für Zinnhydride von der Summe der Taftschen  $\sigma^*$ -Konstanten aller Liganden ( $H = +0.49$ )

Wir danken Herrn Dr. C. G. KREITER für die interessierte und sorgfältige Aufnahme der PMR-Spektren. Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT unterstützte die Arbeit durch ein Stipendium. Butyl- und Octylzinnverbindungen stellte uns die Firma SCHERING AG zur Verfügung.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Darstellung der Organozinnhydride:** Triäthylzinnhydrid wurde nach W. P. NEUMANN<sup>16)</sup> durch Umsetzung von Triäthylzinnmethoxid mit Dibutylalan gewonnen. Alle anderen Hydride stellten wir durch Reduktion der entsprechenden Organozinnhalogenide mit Lithiumalanat nach den in der Literatur angegebenen Vorschriften<sup>16,3)</sup> dar. Als Lösungsmittel diente dabei in allen Fällen Diäthyläther. Auf diese Weise wurden auch Triisopropylzinnhydrid und Tri-*p*-tolyl-zinnhydrid erstmals dargestellt. Die benötigten Organozinnhalogenide wurden durch Komproportionierung nach K. A. KOTSCHESCHKOW<sup>17)</sup> gewonnen und durch fraktionierte Destillation bzw. Umkristallisation sorgfältig gereinigt. Die Octylverbindung konnte so nicht rein erhalten werden. Reines Trioctylzinnbromid war zugänglich durch vorsichtige Spaltung einer Zinn-Kohlenstoff-Bindung bei der Umsetzung von Tetraoctylzinn mit Brom bei  $-78^\circ$  in Methylenchlorid und nachfolgende Fraktionierung bei bestem Vak.

Die Darstellung und Handhabung der luftempfindlichen Substanzen erfolgte unter Beachtung der üblichen Schutzmaßnahmen unter nachgereinigtem Stickstoff. Die Hydride (Tab. 2) wurden zur Reinigung fraktioniert, Tritolylzinnhydrid aus absol. Äther bei tiefen Temperaturen umkristallisiert. Auf die Destillation des Trioctylzinnhydrids wurde verzichtet und nur der Äther vollständig entfernt. Das IR- und PMR-Spektrum zeigte, daß die Verbindung rein vorlag.

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

17) Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1661 [1933].

Tab. 2. Physikalische Konstanten der verwendeten Triorganozinnhydride

Verbindung	Sdp./Torr	Lit.
$\text{Ät}_3\text{SnH}$	Tension: 4.2 Torr/21°	4.2 Torr/21° <sup>18)</sup>
n-Prop <sub>3</sub> SnH	79°/12	80–81°/12 <sup>19)</sup>
i-Prop <sub>3</sub> SnH	69–70°/12	
n-Bu <sub>3</sub> SnH	70–71°/0.1	76–81°/0.7–0.9 <sup>19)</sup>
i-Bu <sub>3</sub> SnH	103°/12	101–104°/12 <sup>4)</sup>
$[(p)\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{SnH}$	Schmp. 78–79°	
Analysen:	i-Prop <sub>3</sub> SnH: C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> Sn (248.9)	Ber. C 43.43 H 8.91 Gef. C 43.45 H 8.80
	$[(p)\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{SnH}$ : C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> Sn (393.1)	Ber. C 64.2 H 5.64 Gef. C 63.8 H 5.75

*PMR-Spektren:* Die PMR-Spektren wurden mit einem A 60 NMR-Spektrometer der Varian Ass. bei 32° an den reinen Flüssigkeiten mit etwa 5% TMS als innerem Standard aufgenommen. Tritolyzinnhydrid wurde in benzolischer Lösung gemessen. Die Angabe der chemischen Verschiebungen bezieht sich auf das TMS-Signal in Hz, wobei nach niedrigeren Feldstärken positive Werte angegeben werden. Während die <sup>117,119</sup>Sn–H-Satelliten bei tieferen Feldstärken relativ zum Hauptsignal im normalen Meßbereich des Gerätes liegen, konnten die Satelliten bei höheren Feldstärken nur mit einer Zusatzschaltung gemessen werden, die den Meßbereich des Gerätes um 2000 Hz gegen TMS erweitert. Die Spektren wurden durch Einstrahlen einer geeigneten Audiofrequenz mittels Seitenbandtechnik geeicht. Die Audiofrequenz wurde mit einem Hewlett-Packard Frequenzgenerator 200 CD erzeugt und mit einem H. P.-Dekadenzähler 521 C auf 0.02 Hz genau eingestellt. Die Seitenbanden wurden vom jeweiligen Zinnhydridsignal erzeugt.

*IR-Spektren:* Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit Natriumchloridoptik mit dem Gerät Perkin Elmer 21. Die Messung wurde an den reinen Flüssigkeiten in kapillarer Schichtdicke ausgeführt, das feste Tritolyzinnhydrid wurde in Nujol aufgeschlämmt.

<sup>18)</sup> C. R. DILLARD, E. H. MCNEILL, D. E. SIMMONS und J. B. YELDELL, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3607 [1958].

<sup>19)</sup> R. K. INGHAM, S. D. ROSENBERG und H. GILMAN, Chem. Reviews **60**, 510 [1960].