

MARIA-REGINA KULA, EBERHARD AMBERGER und
KLAUS-KARL MAYER

PMR-Untersuchungen an Methyl-aryl-stannanen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 12. August 1964)

Die PMR-Spektren der Methyl-aryl-stannane $\text{Ar}_n\text{Sn}(\text{CH}_3)_{4-n}$ mit $\text{Ar} = \text{Phenyl}$, p -Tolyl, Mesityl, 3,4,5-Trimethyl-phenyl und $n = 1, 2, 3$ werden mitgeteilt und diskutiert. Sie zeigen eine Spin-Spin-Kopplung der *ortho*- und *meta*-ständigen Ringprotonen mit den magnetisch aktiven Zinnisotopen.

Am Zinn gebundene Phenylgruppen ergeben ein kompliziertes PMR-Spektrum vom Typ $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}$. Bei den bisher in der Literatur beschriebenen PMR-Spektren von Phenylzinnverbindungen¹⁻³ wurde dieser Teil des Spektrums als für die jeweilige Fragestellung unerheblich nicht näher untersucht. Ungeklärt blieb bisher auch, ob die magnetisch aktiven Zinnisotope ^{117}Sn und ^{119}Sn mit den Protonen des aromatischen Ringes koppeln. Bei Alkylgruppen ist eine Spin-Spin-Kopplung $J(^{117,119}\text{SnCH})$ und $J(^{117,119}\text{SnCCH})$ schon länger bekannt⁴⁻⁶. An den unsubstituierten Phenylgruppen ist eine Untersuchung darüber nur mit großem Aufwand und relativer Unsicherheit zu führen, da die natürliche Häufigkeit der Isotope nicht groß ist (7.57 bzw. 8.58%) und die an sich schon sehr komplizierten Spektren sich weitgehend überlagern. Für p -Tolyl-Liganden erhält man ein A_2B_2 -Spektrum mit kleinen Kopplungskonstanten $J(o-o')$, $J(m-m')$ und $J(o-m')$. Hier ergibt sich der erste Hinweis für eine Kopplung der *ortho*-ständigen Protonen mit den aktiven Zinnisotopen; am Rande des Spektrums gegen niedere Feldstärken tritt ein zusätzliches Signal auf.

Um eindeutige Aussagen zu gewinnen, stellten wir Zinnverbindungen her mit 3,4,5-Trimethyl-phenyl- und Mesityl-Liganden, in denen also nur zwei identische *ortho*-ständige bzw. zwei identische *meta*-ständige Protonen am aromatischen Ring vorhanden sind. Diese Ringprotonen ergeben ein einziges Signal bei 420 Hz (*ortho*) oder 400 Hz (*meta*), das leicht verbreitert ist durch eine geringe Kopplung mit den am Ring gebundenen Methylgruppen. Dieses Signal wird von Satelliten begleitet. Die Satellitensignale sind gleichfalls verbreitert und lassen sich nicht in die den Isotopen ^{117}Sn und ^{119}Sn zugehörigen Sätze trennen. Die Intensitätsverhältnisse von Satelliten- und Hauptsignal sowie das Fehlen der Satellitensignale in den Spektren der Arylbromide sprechen eindeutig dafür, daß hier eine Spin-Spin-Kopplung der Zinnkerne mit den Protonen des aromatischen Ringes vorliegt. Die Kopplungskonstanten $J(^{117,119}\text{Sn-ArH}_o) = 49 \text{ Hz}$ und $J(^{117,119}\text{Sn-ArH}_m) = 17 \text{ Hz}$ sind für eine „longe range“-Kopplung relativ groß.

1) E. AMBERGER, H. P. FRITZ, C. G. KREITER und M.-R. KULA, Chem. Ber. 96, 3270 [1963].

2) H. P. FRITZ und C. G. KREITER, J. Organomet. Chem. 1, 323 [1964].

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

4) J. J. BURKE und P. C. LAUTERBUR, J. Amer. chem. Soc. 83, 326 [1961].

5) J. R. HOLMES und H. D. KAESZ, J. Amer. chem. Soc. 83, 3903 [1961].

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

Tab. 1. Chemische Verschiebungen und Spin-Spin-Kopplungskonstanten der Methyl-aryl-stannane in Hz (vgl. S. 637)

Verbindung	δSnCH_3	$J(117\text{SnCH})$	$J(119\text{SnCH})$	$\delta \text{CH}_3\text{-Ar}$			$\delta \text{Ar-Ha}$		$J(117,119\text{Sn-ArH})$	
				<i>para</i>	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>ortho</i>	<i>meta</i>
$\text{PhSn}(\text{CH}_3)_3$	17.0	52.3	54.6				441	434		
$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$	28.2	53.0	55.4				444	435		
Ph_3SnCH_3	47.2	52.0	54.3				454	444		
<i>p</i> -TolSn(CH ₃) ₃ ^{b)}	16.0	52.2	54.3	135.0			439	423		
<i>p</i> -Tol ₂ Sn(CH ₃) ₂	27.0	52.8	54.7	137.5			440	423		
<i>p</i> -Tol ₃ SnCH ₃	37.5	52.6	54.8	139.2			443	426		
MesSn(CH ₃) ₃ ^{b)}	18.5	50.6	52.5	131.5	138.5			400.3		16.0
Mes ₂ Sn(CH ₃) ₂	35.6	50.2	52.3	133.3	137.5			403.5		16.0
Mes ₃ SnCH ₃	44.8		49.5	136.2	133.5			406.0		17.0
TmpSn(CH ₃) ₃ ^{b)}	14.7	51.6	54.2	124.7	131.7		419.8			47.5
Tmp ₂ Sn(CH ₃) ₂	25.0	52.2	54.3	129.7	135.8		420.0			48.5
Tmp ₃ SnCH ₃	33.6		53.5	129.0	134.9		421.3			49.0

a) Die Werte für die Phenylverbindungen sind aus den Spektren geschätzt, für die *p*-Tolylverbindungen wurde eine Analyse in erster Näherung durchgeführt.b) *p*-Tol = (*p*)H₃C-C₆H₄-, Mes = Mesityl, Tmp = 3,4,5-Trimethyl-phenyl.

In den Verbindungen $\text{Ar}_n\text{Sn}(\text{CH}_3)_{4-n}$ ändern sich die Kopplungskonstanten $J(^{117,119}\text{SnCH}_3)$ praktisch nur innerhalb der Fehlergrenze (± 0.5 Hz) mit variierendem n . Sie sind auch für $\text{Ar} = \text{Phenyl}$, p -Tolyl und 3.4.5-Trimethyl-phenyl nahezu gleich. Nur bei der Mesitylgruppe als dem vergleichsweise elektropositivsten Liganden sinken sie um etwa 2 Hz ab.

Die Signale der am Zinn gebundenen Methylgruppe wandern mit steigendem n nach niedrigeren Feldstärken. Den gleichen Gang zeigen auch die *para*-ständigen Methylgruppen, während die Signale der *ortho*-ständigen Methylgruppen nach höheren Feldstärken verschoben werden.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für ein Stipendium. Unser Dank gilt ferner Fräulein A. BÜHLER für ihre Hilfe bei der Aufnahme der PMR-Spektren und Herrn Dr. C. G. KREITER für wertvolle Anregungen und Diskussionen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Verbindungen: Je nach der Verfügbarkeit des Ausgangsmaterials wurden zwei Methoden angewandt.

Methode 1: Umsetzung der Arylzinnhalogenide mit CH_3MgBr

Beispiel: In eine aus 0.17 g (7.0 mMol) *Magnesium* und *Methylbromid* bereitete äther. Grignard-Lösung werden 2.17 g (5.1 mMol) *Tri-p-tolylzinnchlorid* eingetragen. Die Reaktionsmischung wird 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann die überschüss. Grignard-Verbindung mit Wasser zerstört, die Ätherphase abgetrennt und getrocknet. Nach Abziehen des Äthers hinterbleibt ein Kristallkuchen. Aus Äthanol wird *Methyl-tri-p-tolyl-stannan* in feinen, farblosen Nadeln erhalten, Schmp. 69°. Ausb. 1.90 g (92%).

Methode 2: Umsetzung der Methylzinnchloride mit Aryllithiumverbindungen

Beispiel: Zur Darstellung von Mesityllithium werden unter Stickstoff in einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührmagneten versehenen Kolben 0.70 g (100 mMol) frisch gehämmertes *Lithium* und 10 ccm absol. Äther vorgelegt. Dazu tropft man eine Lösung von 10.0 g (50 mMol) *Mesitylbromid* in 50 ccm absol. Äther und kocht nach beendeter Zugabe 0.5 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abkühlen und Entfernen des nicht umgesetzten Metalls werden 8.20 g (40 mMol) *Trimethylzinnchlorid* (in 30 ccm Äther gelöst) eingetropft. Anschließend läßt man 1 Stde. unter Rückfluß kochen. Dann wird Wasser zugesetzt, die Ätherschicht abgetrennt und mehrmals mit 5-proz. Natriumfluoridlösung und Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wird der Äther abgezogen und der verbleibende Rückstand i. Hochvak. destilliert. *Trimethyl-mesityl-stannan* geht bei 65–66° als farblose, in der gekühlten Vorlage erstarrende Flüssigkeit über. Aus wenig Äthanol glänzende Schuppen, Schmp. 35–36°. Ausb. 7.70 g (68%).

Das für die Darstellung der 3.4.5-Trimethyl-phenyl-Verbindungen benötigte *1-Brom-3.4.5-trimethyl-benzol* wurde durch Diazotieren von 3.4.5-Trimethyl-anilin (hergestellt nach F. M. BERINGER und I. UGELOW⁷⁾) in bromwasserstoffsaurer Lösung und anschließende Sandmeyer-Reaktion mit Kupfer(I)-bromid gewonnen. Die Ausbeuten an Bromid lagen nicht über 17%. Schmp. etwa 20°, Sdp.₁₂ 110–112° (Lit.⁸⁾: Sdp.₁₇ 117–118°).

Die C,H-Analysen wurden im Mikrolabor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München ausgeführt.

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **75**, 2635 [1953].

⁸⁾ N. POROWSKA, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **31**, 677 [1957], C. A. **52**, 5334 [1958].

Tab. 2. Physikalische Konstanten und Analysenwerte der dargestellten Methyl-aryl-stannane

Verbindung	Methode	Sdp.	Literatur		
PhSn(CH ₃) ₃	1	45–47°/HV ^{a)}	203–208°/760 ⁹⁾ , 76.5°/0.9 ¹⁰⁾		
Ph ₂ Sn(CH ₃) ₂	1	96–98°/HV	127–140°/3 ⁹⁾		
Ph ₃ SnCH ₃	1	Schmp. 61°	60–61° ⁹⁾		
<i>p</i> -TolSn(CH ₃) ₃	2	58–60°/HV	224.4/760 ¹¹⁾		
			Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H
<i>p</i> -Tol ₂ Sn(CH ₃) ₂ ^{b)}	2	110–112°/HV	C ₁₆ H ₂₀ Sn (331.0)	Ber. 58.07 Gef. 58.28	6.09 6.30
<i>p</i> -Tol ₃ SnCH ₃	1	Schmp. 69°	C ₂₂ H ₂₄ Sn (407.1)	Ber. 64.90 Gef. 64.65	5.94 5.97
MesSn(CH ₃) ₃ ^{b)}	2	65–66°/HV Schmp. 35–36°	C ₁₂ H ₂₀ Sn (283.0)	Ber. 50.84 Gef. 51.07	7.06 7.07
Mes ₂ Sn(CH ₃) ₂	2	170–172°/HV Schmp. 101°	C ₂₀ H ₂₈ Sn (387.1)	Ber. 62.00 Gef. 61.55	7.25 7.27
Mes ₃ SnCH ₃	2	Schmp. 155°	C ₂₈ H ₃₆ Sn (491.3)	Ber. 68.45 Gef. 68.23	7.32 7.42
TmpSn(CH ₃) ₃ ^{b)}	2	80–81°/HV Schmp. ~25°	C ₁₂ H ₂₀ Sn (283.0)	Ber. 50.84 Gef. 50.79	7.06 7.18
Tmp ₂ Sn(CH ₃) ₂	2	Schmp. 56°	C ₂₀ H ₂₈ Sn (387.1)	Ber. 62.00 Gef. 62.39	7.25 7.33
Tmp ₃ SnCH ₃	2	Schmp. 133°	C ₂₈ H ₃₆ Sn (491.3)	Ber. 68.45 Gef. 68.41	7.32 7.51

^{a)} Das erreichte Vakuum wird auf ≤ 0.1 Torr geschätzt.

^{b)} *p*-Tol = (*p*)H₃C-C₆H₄, Mes = Mesityl, Tmp = 3.4.5-Trimethyl-phenyl.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte an 15-proz. Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff mit TMS als innerem Standard mit einem A 60 NMR-Spektrometer der Varian Ass. bei 32°. Die Angabe der chemischen Verschiebungen bezieht sich auf das TMS-Signal in Hz, wobei nach niedrigeren Feldstärken positive Werte angegeben werden.

⁹⁾ R. K. INGHAM, S. D. ROSENBERG und H. GILMAN, Chem. Reviews **60**, 459 [1960].

¹⁰⁾ D. SEYFERTH und D. L. ALLESTON, J. inorg. Chemistry **2**, 418 [1963].

¹¹⁾ O. BUCHMAN, M. GROSJEAN und J. NASIELSKI, Bull. Soc. chim. belges **71**, 467 [1962], C. A. **58**, 6850 [1963].