

JÖRG LORBERTH und HEINRICH NÖTH

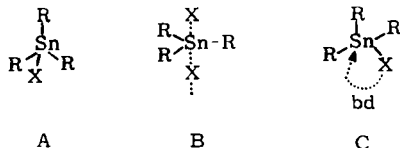
Dipolmomente einiger Organozinnchloride

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 9. September 1964)

Die Dipolmomente einer Reihe von Organozinnchloriden $R_4-nSnCl_n$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5$) deuten auf eine Zunahme der Polarität der Zinn-Chlor-Bindung mit steigender Zahl n hin. Die Phenyl-Zinn-Bindung erweist sich weniger polar als erwartet.

Die Struktur von Organozinnverbindungen R_3SnX und R_2SnX_2 ist eine Funktion der Substituenten X . Neben der tetraedrischen Anordnung aller Liganden ($X = Cl, Br, J, R, -O-, -S-, OH, OR, SR, H$) (Struktur A) um das Zinnatom kann dieses auch die Koordinationszahl 5 mit trigonal-bipyramidaler Anordnung der Liganden erreichen, wobei sich die Alkylgruppen, vorzugsweise Methylgruppen, in der trigonalen Ebene befinden (Struktur B).



Die Organozinnverbindung ist dann allerdings nicht mehr monomer, sondern polymer. Fälle dieser Art sind in den letzten Jahren für $R = CH_3$ und $X =$ Imidazolyl¹⁾, $ClO_4^{2)}$, $NO_3^{2)}$, $BF_4^{3)}$, $AsF_6^{4)}$, $SbF_6^{4)}$, $F^{5)}$, $AlCl_4^{6)}$, Formiat⁷⁾ bekannt geworden. Hingegen liegt $(CH_3)_3SnCl \cdot Py$ ⁸⁾ monomer vor.

Im Falle von Liganden, die über eine zweizählige Funktion (bd) verfügen — Formiate, Acetate, Acetylacetonate —, könnte auch eine Struktur C mit fünfbindigem Zinnatom möglich sein. Sie ist z. B. beim Acetat spektroskopisch gefunden worden^{8a)}. Der Strukturwandel von B nach C müßte durch die Chelatisierung und eventuell durch mesomere Effekte begünstigt werden.

Verfügt der Ligand X über freie Elektronenpaare, so ist die Möglichkeit zur Schalenauftreibung durch Rückkoordinierung derartiger Elektronenpaare zum Zinnatom gegeben.

1) G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN und M. J. JANSSEN, *Chimia* [Zürich] **16**, 10 [1962].

2) H. C. CLARK und R. J. O'BRIEN, *Inorg. Chem.* **2**, 740 [1963].

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

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

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

6) W. P. NEUMANN, R. SCHICK und R. KÖSTER, *Angew. Chem.* **76**, 380 [1964]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 385 [1964].

7) R. OKAWARA und M. OHARA, *J. organometal. Chem.* **1**, 360 [1964].

8) R. BEATTIE, G. P. MCQUILLAN und R. HULME, *Chem. and Ind.* **1962**, 1429.

8a) R. A. CUMMINGS und P. DUNN, *Austral. J. Chem.* **17**, 185 [1964].

Als Ursache für diese Rückkoordinierung ist die Überlappung von Zinn-d-Orbitalen, im besonderen der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale mit p_z -Orbitalen der Liganden anzusehen. Diese ist umso wirkungsvoller, je vollständiger die Überlappung ist, die bekanntlich sowohl von energetischen wie von geometrischen Faktoren abhängig ist. Deshalb dürften die Überlappungsverhältnisse bei der Zinn-Chlor-Bindung günstiger sein als z. B. bei der Zinn-Stickstoff-Bindung, da sowohl die Energie als auch die Geometrie der am Aufbau der π -Bindung beteiligten Orbitale ähnlicher sind als bei der Kombination der entsprechenden Orbitale im Sn-N-System. Möglicherweise, dies müßten Berechnungen zeigen, ist im letzten Fall die Kombination von Zinn-d-Orbitalen mit einem Stickstoff- sp^3 -Hybrid-Orbital günstiger als mit einem Stickstoff- p_z -Orbital.

Eine zunehmende Zahl stark elektronegativer Liganden X bewirkt eine Elektronenverarmung des Zentralatoms. Die gleichzeitige Zunahme der polarisierenden Wirkung des Zentralatoms kann den Elektronenabzug wohl nur teilweise kompensieren. Die eben erwähnte Rückkoordinierung wirkt dieser Elektronenverarmung am Zinnatom entgegen; die Polarität dieser π -Bindung ist jener der σ -Bindung entgegengesetzt gerichtet. Eine Zunahme der Bindungsordnung müßte sich in einer Verkürzung des Sn-X-Abstandes mit steigender X-Substitution auswirken. Die in Tab. 1 zusammengestellten Strukturdaten der tetraedrisch konfigurierten Methylzinnhalogenide bestätigen diese Ansicht.

Tab. 1. Atomabstände (in Å) und Bindungswinkel von Methylzinnhalogeniden⁹⁾

	(CH ₃) ₄ Sn	(CH ₃) ₃ SnX	(CH ₃) ₂ SnX ₂	CH ₃ SnX ₃	SnX ₄
X = Cl; Sn-X		2.37 ± 0.03	2.34 ± 0.03	2.32 ± 0.03	2.33 ¹¹⁾ 2.30 ¹²⁾
Sn-C	2.18 ± 0.03 ¹⁰⁾	2.19 ± 0.03	2.17 ^{*)}	2.19 ± 0.05	
∠XSnX		CSnCl 108 ± 4°	110 ± 5°	108 ± 4°	
∠CSnC		111 ± 4°			
X = Br; Sn-X		2.49 ± 0.03	2.48 ± 0.03	2.45 ± 0.02	2.44 ± 0.2
Sn-C		2.17 ± 0.05	2.17 ± 0.05	2.17 ± 0.10	
∠XSnX			109 ± 3°	109.5 ± 2°	
∠CSnX		CSnC ~ 109.5°	109.5°		
X = J; Sn-X		2.72 ± 0.03	2.69 ± 0.03	2.68 ± 0.02	2.64 ± 0.04
Sn-C		2.17 ^{*)}	2.17 ^{*)}	2.17 ^{*)}	
∠XSnX		CSnJ 109.5°	109.5 ± 3°	109.5 ± 2°	

^{*)} Angenommener Wert.

Aus diesen Daten ersieht man, daß die Bindungswinkel den Tetraederwinkeln weitgehend entsprechen. Sie sind also unabhängig vom Verbindungstyp und von der Größe der Substituenten X. Der Bindungsabstand Sn-C ist bei den Methylzinnchloriden etwas größer als bei den entsprechenden Bromiden. Da jedoch kein Gang der Werte erkennbar ist, darf man wohl annehmen, daß die Sn-C-Abstände von steigender X-Sub-

⁹⁾ Soweit nicht anders gekennzeichnet, stammen alle Angaben aus der Arbeit von H. A. SKINNER und L. E. SUTTON, Trans. Faraday Soc. **40**, 164 [1944].

¹⁰⁾ L. O. BROCKWAY und H. O. JENKINS, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2036 [1936].

¹¹⁾ R. WIERL, Ann. Physik **8**, 521 [1931].

¹²⁾ L. PAULING und L. O. BROCKWAY, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2684 [1935].

¹³⁾ Vgl. Anmerkung ¹⁸⁾, wonach diese Folgerung mit einer gewissen Vorsicht zu ziehen ist.

stitution unbeeinflusst bleiben, d. h. ihre Bindungsordnung bleibt erhalten¹³⁾. Dies trifft aber für die Sn—X-Bindung nicht zu, da eine merkliche Abnahme des Sn—X-Abstandes beim Übergang von den Trimethylzinnhalogeniden zu den Zinntetrahalogeniden erfolgt. Die Abstandsverkürzung beträgt bei den Chloriden 0.07, bei den Bromiden 0.05 und bei den Jodiden 0.08 Å, entsprechend einer prozentualen Verkürzung der Sn—X-Bindung um 3, 2.0 und 2.9%. Polarisierbarkeit des Anions und Elektronegativitätseinfluß des Substituenten bewirken, daß bei Chlorid und Jodid die größten Effekte auftreten, wobei bei den Chloriden der zweite Effekt, bei den Jodiden der erstere überwiegen dürfte.

Wenn man von dem oben entworfenen Bild ausgeht, daß die Abstandsverkürzung auf eine π -Bindung vom dp-Typ zurückzuführen ist, so müßte sich die Polarität der Sn—X-Bindung ändern. Je stärker die Rückbindung, desto kleiner sollte das Dipolmoment der Sn—X-Bindung sein, und die Abnahme der Bindungspolarität sollte dem π -Bindungsanteil der Sn—X-Bindung proportional sein. Es ist aber zu berücksichtigen, daß mit steigender Halogensubstitution die Gruppe $R_{3-n}SnX_n$ elektronegativer wird, d. h. die Sn—X-Bindung müßte bereits auf Grund dieses Effektes weniger polar werden, so daß die Beobachtung einer abnehmenden Polarität der Sn—X-Bindung nicht notwendigerweise auf eine π -Bindung zurückzuführen ist. Dieser induktive Effekt macht sich z. B. in der Reihe CH_3Cl (1.86 D), CH_2Cl_2 (1.57 D), $CHCl_3$ (1.01 D) bemerkbar.

Da nach den Strukturdaten die Sn—C-Bindung praktisch keiner Änderung unterliegt und man deshalb auf eine Konstanz des Dipolmoments der Sn—C-Bindung innerhalb einer Verbindungsreihe schließen darf, sollten Änderungen im *Gesamtmoment* der Organozinnhalogenide Aufschluß geben über die Polaritätsänderungen der Sn—X-Bindung.

DIPOLMOMENTE VON ORGANOZINNCHLORIDEN $R_{4-n}SnCl_n$

In der Reihe der Organozinnhalogenide beschränkten wir unsere Untersuchungen auf die Chloride, änderten jedoch den Organylrest, um die Annahme der Konstanz des Sn—R-Moments zu überprüfen. Die in Benzollösung bei 25° gemessenen *DK*-Werte lieferten nach der Methode von E. A. GUGGENHEIM¹⁴⁾ die in Tab. 2 zusammengestellten Dipolmomente.

Tab. 2. Dipolmomente (in DEBYE-Einheiten) von Organozinnchloriden $R_{4-n}SnCl_n$

R		R_3SnCl	R_2SnCl_2	$RSnCl_3$
CH ₃	Gef.	3.46	4.14	3.77
	Ber.	3.40	4.16	3.80
C ₂ H ₅	Gef.	3.56	4.32	4.08
	Ber.	3.55	4.34	3.95
C ₄ H ₉	Gef.	3.31	4.38	4.28
	Ber.	3.55	4.34	3.95
C ₆ H ₅	Gef.	3.46	4.21	4.30
	Ber.	3.00	3.70	3.40

14) Trans. Faraday Soc. 45, 714 [1950].

Bei diesen Organozinnchloriden weisen die Dipolmomente der Dialkylzinnchloride ein Maximum auf. Dies ist auch nach der Theorie zu erwarten, da die Vektorsumme bei diesem Verbindungstyp zu einem Maximalwert führen muß, vorausgesetzt, daß die Partialmomente konstant bleiben.

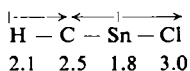
Bezeichnet man mit \mathbf{a} den Vektor der Sn—R-Gruppe, mit \mathbf{b} den Vektor der Sn—Cl-Bindung, so folgt für das Gesamtmoment $\mathfrak{M} = \Sigma \mathbf{a} + \Sigma \mathbf{b}$. Im Falle der Verbindungen R_3SnCl und $RSnCl_3$ ist bei Konstanz aller Vektoren und Annahme von Tetraederwinkeln das Gesamtmoment $\mathfrak{M} = |\mathbf{a}| - |\mathbf{b}|$, d. h. $\mu_{R_3SnCl} = \mu_{RSnCl_3}$. Für Verbindungen vom Typ R_2SnCl_2 errechnet sich das Gesamtmoment nach $\mathfrak{M} = f(|\mathbf{a}| - |\mathbf{b}|)$, wobei gilt $f = \sin(180 - \alpha)/\sin^2 \alpha/2$ mit $\alpha = 109,5^\circ$, dem Tetraederwinkel. Der Faktor f errechnet sich daraus zu 1.16.

Verbindungen gleichen Typs weisen verschiedene Dipolmomente auf. Dies kann man zunächst so auslegen, daß die Dipolmomente der Sn—R-Gruppen mit verschiedenem R verschieden groß sind. In der Tat ist der H_3C —Sn-Gruppe ein etwas größeres Moment zuzuordnen als der C_2H_5 —Sn-Gruppe, was z. B. das kleinere Dipolmoment von CH_3SnCl_3 gegenüber dem von $C_2H_5SnCl_3$ erklärt. So besitzt CH_3Cl mit 1.83 D ein etwas kleineres Dipolmoment als C_2H_5Cl mit 2.00 D, was auf einen kleineren Beitrag der Äthylgruppe als der Methylgruppe zum Gesamtmoment zu werten ist¹⁵⁾. Vergleicht man die C—Cl-Bindung in CH_3Cl und H_3C — $\overset{\delta+}{C}$ — $\overset{\delta-}{Cl}$, so wird sie in der Äthylverbindung bei Ersatz eines Protons durch die Methylgruppe auf Grund des induktiven Effekts in ihrer Polarität vergrößert. Da die Polarität der $\overset{\delta+}{C}$ — $\overset{\delta-}{Cl}$ -Bindung jener in den Alkylzinnverbindungen entgegengesetzt ist ($\overset{\delta-}{C}$ — $\overset{\delta+}{Sn}$), muß der induktive Effekt zu einer Verkleinerung dieses Moments führen, d. h. das Gruppenmoment der H_3C —Sn-Gruppe ist größer als das der C_2H_5 —Sn-Gruppe. Aber das Moment der Butylzinn-Gruppe sollte dem der Äthylzinnverbindung praktisch gleich sein.

Die Phenylzinnverbindungen schließen sich den Alkylzinnverbindungen nicht an. Das Gesamtmoment nimmt nämlich vom Monochlorid zum Trichlorid stetig zu, ohne ein Dipolmomentmaximum beim Dichlorid zu durchlaufen. Hier scheinen deshalb etwas andere Bindungsverhältnisse als bei den Alkylzinnverbindungen vorzuliegen.

DISKUSSION

Auf Grund der Elektronegativitäten der am Aufbau der Organozinnchloride beteiligten Atome ergeben sich folgende Richtungen der Partialmomente:



Unter Verwendung der PAULINGSchen Elektronegativitätswerte¹⁶⁾ und dem sich daraus errechnenden Ionencharakter der Sn—Cl-Bindung ($\sim 30\%$) und einem gemessenen mittleren Sn—Cl-Bindungsabstand von 2.34 Å kann man das Dipolmoment der Sn—Cl-Bindung zu 3.4 D abschätzen. Unter Verwendung der tetraedrischen Kovalenzradien ($1.40 + 0.99 = 2.39$ Å) erhält man ein Bindungsmoment von 3.45 D.

¹⁵⁾ P. C. MAHANTI, *Philos. Mag.* [7], **20**, 274 [1935].

¹⁶⁾ L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell Press, Ithaca, New York 1960.

Analog ergibt sich für die Sn—C-Bindung ein Moment von 1.25 D und für die C—H-Bindung von 0.2 D; hieraus folgt ein Gesamtmoment von $3.4 - (1.2 - 0.2) = 2.4$ D für $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ bzw. CH_3SnCl_3 , ein Dipolmoment, das beträchtlich kleiner als das gefundene ist. Bereits CH. P. SMYTH¹⁷⁾ wies darauf hin, daß das Moment der Sn—Cl-Bindung mindestens 3.1 D betragen müsse. Wenn man annimmt, daß die Sn—C-Bindung kein permanentes Dipolmoment besitzt und der Erfahrungswert von 0.3 D für den Beitrag der C—H-Bindung zum Gesamtmoment eingesetzt wird, so folgt aus dem von SMYTH gefundenen Dipolmoment von 3.44 D für $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ obiger Wert für die Sn—Cl-Bindung. Der von uns gemessene Wert für diese Verbindung liegt mit 3.55 D etwas höher, steht aber in befriedigender Übereinstimmung mit dem SMYTHschen Wert. Das für die Sn—Cl-Bindung auf obige Art berechnete Bindungsmoment scheint damit recht befriedigend mit dem nach SMYTH aus den experimentellen Daten gefundenen übereinzustimmen. Dieser Wert ist jedoch ein *Minimalwert*. Da der Sn—C-Bindung sicherlich ebenfalls ein Dipolmoment zukommt, muß die Sn—Cl-Bindung wesentlich *polarer* sein als z. B. aus den PAULINGSchen Elektronegativitätswerten folgt. Da die Methylzinnchloride kleinere Gesamtmomente zeigen als die Äthyl- und Butylverbindungen, die Verhältnisse bezüglich der Sn—Cl-Bindung jedoch gleich sein dürften, kann man dem $\text{H}_3\text{C—Sn}$ -Moment einen größeren Wert als für die $\text{C}_2\text{H}_5\text{—Sn}$ - und $\text{C}_4\text{H}_9\text{—Sn}$ -Gruppe zuerkennen. Die in Tab. 2 aufgeführten *berechneten Dipolmomente* erzielten wir durch Einsetzen der folgenden *Partialmomente*:

Sn—CH ₃	0.6 D	Sn—Cl	4.0 D (Monochloride)
Sn—C ₂ H ₅	0.45 D	Sn—Cl	4.2 D (Dichloride)
Sn—C ₄ H ₉	0.45 D	Sn—Cl	4.4 D (Trichloride)

Mittels dieser Werte ergibt sich eine recht zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten und unter obiger Annahme errechneten Dipolmomenten. Die größten Abweichungen findet man bei den Verbindungen $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ und $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$. Aber selbst hier sind die Abweichungen (0.33 D, 0.24 D) nicht allzu schwerwiegend, wenngleich auch nicht erklärbar.

Nimmt man jedoch ein konstantes Sn—Cl-Bindungsmoment an, so ergeben sich beträchtliche Abweichungen gegenüber den gefundenen Werten, die bis zu 0.7 D betragen können. So erhält man z. B. für $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ ein Dipolmoment von 3.55 D, wenn man für $\mu_{\text{SnCl}} = 4.0$ D setzt; die Differenz zum gefundenen Moment beträgt dann 0.73 D!

Die experimentell ermittelten Werte sprechen jedoch dafür, daß im Gegensatz zu den eingangs erwähnten Überlegungen die Sn—Cl-Bindung mit steigender Zahl von Chloratomen polarer wird, trotz Abnahme des Bindungsabstandes. Dies bedeutet offensichtlich, daß die π -Bindung nur schwach ist und den durch den induktiven Effekt der Chloratome hervorgerufenen Elektronenabzug nicht zu kompensieren vermag, so daß die Gesamtzahl aller Einflüsse auf die Sn—Cl-Bindung eine Zunahme ihrer Polarität um $\sim 10\%$ von den Monochloriden zu den Trichloriden zu bewirken scheint. Der beobachtete Effekt ist aber andererseits nicht so beträchtlich, als daß man

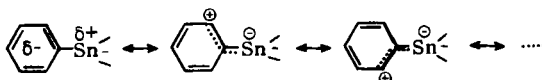
17) J. Amer. chem. Soc. 63, 57 [1941].

die hier gegebene Interpretation, auch wegen der in die Rechnung eingegangenen Voraussetzungen, nicht doch mit einer gewissen Vorsicht betrachten sollte¹⁸⁾.

Die Dipolmomente der *Phenylzinnchloride* nehmen mit steigender Chlorsubstitution zu. Gemessen wurde unseres Wissens bisher nur das Triphenylzinnchlorid, für das in Benzol bei 25° der Wert 3.28 D erhalten wurde¹⁹⁾. Der von uns gefundene Wert von 3.46 D weicht um 0.18 D davon ab; möglicherweise ist diese Differenz auf die unterschiedliche Meßanordnung sowie die Rechenmethode zurückzuführen.

Das Dipolmoment der C_6H_5-Sn -Gruppe läßt sich aus den Dipolmomenten von $C_6H_5Sn(C_2H_5)_3 = 0.5$ D und $(C_6H_5)_3SnC_2H_5 = 0.73$ D^{19a)} zu 1.0 bis 1.2 D abschätzen. Unter Annahme eines konstanten C_6H_5-Sn -Momentes von 1.0 D und der obigen Sn-Cl-Momente ergeben sich die in Tab. 2 angeführten berechneten Dipolmomente, die erheblich unter den gefundenen Werten liegen. Insbesondere ist die Abweichung beim Phenylzintrichlorid mit 0.90 D schon beträchtlich. Eine Erklärung dafür kann man in einer noch stärkeren Polaritätszunahme der Sn-Cl-Bindung suchen, was aber unwahrscheinlich ist, oder aber in einer Abnahme der Polarität der Sn- C_6H_5 -Gruppe durch Überlappung des π -Elektronensystems der Phenylgruppe mit d-Orbitalen des Zinns.

Der mesomere Effekt



führt zur Polaritätssenkung der Sn-Cl-Bindung bei den Phenylstannanen. Er wurde bereits auf Grund chemischer Befunde, z. B. der leichten Protolyse der Sn-C-Bindung von Phenylstannanen, von verschiedenen Autoren postuliert²⁰⁻²³⁾. Dieses Postulat wird durch die hier beschriebenen Ergebnisse weiter erhärtet.

18) Eine der Ursachen kann die Änderung der Atompolarisation sein. Außerdem ist es bekanntlich ohnehin problematisch, Gesamtmomente in Bindungs- oder Gruppenmomente zu zerlegen. Während wir eingangs von einer Konstanz des Sn-C-Bindungsabstandes und damit von einer Konstanz des Sn-R-Bindungsmomentes ausgingen, schließen J. R. HOLMES und H. D. KAESZ, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3903 [1961], sowie N. FLITCROFT und H. D. KAESZ, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1377 [1963], aus den Kopplungskonstanten J_{Sn-H} der Methylzinnchloride und der Methylstannane, daß mit steigender Methylgruppen-substitution das vom Sn-Atom am Aufbau der Sn-C-Bindung beteiligte Orbital einen zunehmend geringeren s-Anteil besitzt. Für die Sn-C-Bindung in $Sn(CH_3)_4$ wird 25% s-Beteiligung (sp^3 -Hybridisierung) angenommen, für CH_3SnCl_3 aus J_{C-H} 48% s-Beteiligung abgeschätzt. Dies hätte zur Folge, daß mit steigender Cl-Substitution die Sn-C-Bindung weniger polar, die Sn-Cl-Bindung jedoch polarer würde. Somit wären die beobachteten Änderungen der Gesamtmomente beiden Einflüssen und nicht nur der Sn-Cl-Bindung zuzuschreiben. Ob der eine oder andere Effekt vorherrscht, läßt sich naturgemäß erst durch Heranziehen anderer Messungen (z. B. der Cl-Quadrupolresonanz) abschätzen.

19) P. F. OESPER und CH. P. SMYTH, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 173 [1942].

19a) L. MALATESTA und R. PIZOTTI, *Gazz. chim. ital.* **73**, 143 [1943].

20) J. CHATT und A. A. WILLIAMS, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 4403.

21) J. G. A. LUIJTEN und G. J. M. VAN DER KERK, *Investigations in the field of Organotin Chemistry*, Tin Research Institute 1955.

22) D. SEYFERTH, *Naturwissenschaften* **44**, 34 [1957].

23) Dissertat. H. BEHRINGER, Univ. München 1961.

Die vorliegende Arbeit erfreute sich der Förderung durch Herrn Prof. Dr. E. WIBERG und die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT. Frau G. KRÄMER führte die Messungen aus. Die FARBWERKE HOECHST AG (WERK GENDORF) und die SCHERING AG (WERK BERGKAMEN) stellten einige der Organozinnverbindungen zur Verfügung. Ihnen allen gilt unser herzlichster Dank.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Organozinnchloride: Mit Ausnahme von Methyl- und Äthylzinntrichlorid wurden alle Verbindungen nach einem von K. A. KOTSCHESCHKOW²⁴⁾ beschriebenen Verfahren hergestellt; *Methyl-* und *Äthylzinntrichlorid* wurden durch Umsetzung von *Methyl-* bzw. *Äthyltriphenylstannan* mit *Zinntetrachlorid* im Molverhältnis 1:3 erhalten und von dem dabei gleichfalls entstehenden *Phenylzinntrichlorid* durch fraktionierte Destillation getrennt²⁵⁾.

Tab. 3. Siedepunkte bzw. Schmelzpunkte der gemessenen Organozinnchloride $R_{4-n}SnCl_n$

R	R_3SnCl	R_2SnCl_2	$RnSnCl_3$
CH ₃	Sdp. ₁₂ 150°	Schmp. 107–108°	Schmp. 42–44°
C ₂ H ₅	Sdp. ₁₂ 88°	Schmp. 83–84°	Sdp. ₁ 47–50°
C ₄ H ₉	Sdp. _{0.1} 105°	Sdp. ₁ 110°	Sdp. _{0.1} 44–45°
C ₆ H ₅	Schmp. 106°	Sdp. _{0.1} 134° Schmp. 40.5°	Sdp. _{0.1} 88–90°

Tab. 4. Daten zur Berechnung des Dipolmoments nach GUGGENHEIM

Verbindung (Mol.-Gew.)	w	ε	a_n	a	P_O	μ
(CH ₃) ₃ SnCl (199.263)	0.0082549 0.0063329	0.054362 0.042171	0.0363 0.0474	6.5492 6.6116	245.5 247.8	3.46 3.48
(CH ₃) ₂ SnCl ₂ (219.684)	0.011639 0.006923	0.099024 0.058776	0.0258 0.0433	8.4824 8.4461	350.5 349.0	4.14 4.13
CH ₃ SnCl ₃ (240.106)	0.007058 0.010141	0.045011 0.063759	0.0425 0.0296	6.3348 6.2577	286.1 282.6	3.74 3.72
(C ₂ H ₅) ₃ SnCl (241.343)	0.007642 0.006085	0.044574 0.035265	0.1178 0.1479	5.7153 5.6479	259.5 256.4	3.56 3.54
(C ₂ H ₅) ₂ SnCl ₂ (247.738)	0.007860 0.006732	0.064981 0.055061	0.0763 0.0891	8.1911 8.0903	381.7 377.0	4.32 4.29
C ₂ H ₅ SnCl ₃ (254.133)	0.012526 0.009631	0.089148 0.068740	0.0024 0.0311	7.1148 7.1059	340.1 339.7	4.08 4.08
(C ₄ H ₉) ₃ SnCl (325.505)	0.008045 0.005116	0.029366 0.018960	0.0373 0.0586	3.6129 3.6634	221.2 224.3	3.29 3.31
(C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂ (303.846)	0.011012 0.011821	0.076693 0.082900	0.1090 0.1269	6.8558 6.8856	391.9 393.6	4.38 4.39
C ₄ H ₉ SnCl ₃ (282.187)	0.011430 0.013320	0.080190 0.094742	0.000 0.000	7.0157 7.1128	372.4 377.6	4.27 4.30
(C ₆ H ₅) ₃ SnCl (385.475)	0.006441 0.006783	0.022112 0.023904	0.0931 0.0884	3.3401 3.4356	242.2 249.1	3.44 3.49
(C ₆ H ₅) ₂ SnCl ₂ (343.826)	0.007199 0.006986	0.041035 0.039024	0.0417 0.0429	5.6586 5.5431	366.0 358.5	4.23 4.19
C ₆ H ₅ SnCl ₃ (302.177)	0.010882 0.010278	0.071667 0.070183	0.0551 0.0584	6.5309 6.7702	371.2 384.8	4.26 4.34

²⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1661 [1933]; 62, 996 [1929].

²⁵⁾ M. E. PAWLOWSKAJA und K. A. KOTSCHESCHKOW, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 49, 263 [1945], C. A. 40, 5696 [1946].

Triphenylzinnchlorid, *Diphenylzinnchlorid* und *Dimethylzinnchlorid* wurden durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt; *Trimethylzinnchlorid* wurde i. Hochvak. bei Raumtemperatur sublimiert. Alle übrigen Chloride wurden nach mehrfacher fraktionierter Destillation eingesetzt. Die Substanzen waren NMR-spektroskopisch einheitlich.

Messung der Dipolmomente: Die Bestimmung der Dipolmomente erfolgte mit einem Dipolmeter Typ DM 01 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten, Weilheim, in einer 20-ccm-Meßzelle, Typ F1 1. Benzol wurde über CaH_2 getrocknet und vor Gebrauch destilliert. Alle Handhabungen erfolgten unter trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff. Zur Auswertung der Messungen diente das Verfahren nach E. A. GUGGENHEIM¹⁴⁾.

In der Zusammenstellung der Meßdaten (Tab. 4) bedeuten:

w = Gewichtsbruch; ϵ = Dielektrizitätskonstante; a_n und a = Steigungen; P_O = Orientierungspolarisation; μ = Dipolmoment in Debye-Einheiten. Alle Werte beziehen sich auf 25° Meßtemperatur. Die Fehlergrenzen betragen im allgemeinen ± 0.05 D. Ein Betrag für die Atompolarisation wurde nicht abgezogen.