

## UNTERSUCHUNGEN ZUM ELEKTRONISCHEN EINFLUSS VON ORGANYLLIGANDEN

### III \*. $^1J(\text{M}-\text{C})$ KOPPLUNGSKONSTANTEN UNSYMMETRISCH UND SYMMETRISCH SUBSTITUIERTER ZINN- UND BLEIORGANYL- VERBINDUNGEN UND IHRE BEZIEHUNG ZUM *s*-CHARAKTER DER METALLHYBRIDORBITALE

DIRK STEINBORN\*, RUDOLF TAUBE und REINER RADEGLIA

*Technische Hochschule "Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, 4200  
Merseburg (D.D.R.)*

(Eingegangen den 21. Oktober 1981)

#### Summary

From literature values for the  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  coupling constants it is shown that in compounds  $\text{SnMe}_{4-n}\text{R}_n$  ( $n = 1-3$ ) the following relation exists between the coupling constants  $^1J(\text{Sn}-\text{C}_{\text{Me}})$  ( $J^I$ ) and  $^1J(\text{Sn}-\text{C}_{\text{R}})$  ( $J^{II}$ ) and those of the corresponding symmetric compounds  $\text{SnMe}_4$  ( $J_s^I$ ) and  $\text{SnR}_4$  ( $J_s^{II}$ ):  $J^I/J_s^I = (-nJ^{II}/J_s^{II} + 4)/(4 - n)$ .

This relation can be deduced on the basis of the Fermi contact term by means of the simple hybrid orbital model theory, hence it follows that upon variation of the organic group R the change of the coupling constant  $^1J(\text{Sn}-\text{C}_{\text{Me}})$  ( $J^I$ ) reflects the change in *s*-character of the metal hybrid orbital concerned and thus the electronic influence of the organic group R.

A similar relationship is also valid for compounds of the type  $\text{SnR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$  and in a qualified sense for  $^1J(^{207}\text{Pb}-^{13}\text{C})$  coupling constants of organolead(IV) compounds.

#### Zusammenfassung

Anhand von Literaturwerten der  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  Kopplungskonstanten wird nachgewiesen, dass in Verbindungen  $\text{SnMe}_{4-n}\text{R}_n$  ( $n = 1-3$ ) zwischen den Kopplungskonstanten  $^1J(\text{Sn}-\text{C}_{\text{Me}})$  ( $J^I$ ) und  $^1J(\text{Sn}-\text{C}_{\text{R}})$  ( $J^{II}$ ) sowie denen der entsprechenden symmetrischen Verbindungen  $\text{SnMe}_4$  ( $J_s^I$ ) und  $\text{SnR}_4$  ( $J_s^{II}$ ) die folgende Beziehung gilt:  $J^I/J_s^I = (-nJ^{II}/J_s^{II} + 4)/(4 - n)$ .

\* I. Mitteilung siehe Ref. 7, II. Mitteilung siehe Ref. 14.

Diese kann auf Basis des Fermi-Kontakt-Terms mit dem einfachen Hybrid-orbitalmodell abgeleitet werden, woraus folgt, dass bei Variation des Restes R die auftretenden Änderungen der Kopplungskonstanten  ${}^1J(\text{Sn}-\text{C}_{\text{Me}})$  ( $J^1$ ) eindeutig die Änderung des s-Charakters des entsprechenden Metallhybridorbitals und somit den elektronischen Einfluss des Organylrestes R widerspiegeln.

Ähnliche Zusammenhänge gelten auch für Verbindungen des Typs  $\text{SnR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$  und mit Einschränkungen für die  ${}^1J({}^{207}\text{Pb}-{}^{13}\text{C})$  Kopplungskonstanten von Blei(IV)-organylverbindungen.

## Einleitung

In der Komplexchemie nehmen Untersuchungen zur gegenseitigen Beeinflussung der Liganden ("mutual influence of ligands") und zwar besonders zum *trans*-Einfluss einen breiten Raum ein [1–5]. Dabei beanspruchen die Carbanionen R als Liganden ein besonderes Interesse, da neben anderen Faktoren deren Donorwirkung Reaktivität und Stabilität einer metallorganischen Verbindung wesentlich beeinflusst [6].

Der gemessene *trans*-Einfluss eines Liganden L hängt sowohl vom untersuchten Komplexotyp als auch von der Natur der Messgrösse (z.B. Bindungslänge, Bindungsenergie, Kraftkonstante, NMR-Parameter der zu L *trans*-ständigen Bindung  $\text{M}-\text{L}'$ ) ab, so dass eine universelle *trans*-Einfluss-Reihe der Liganden offenbar nur in gewissen Grenzen formuliert werden kann [4]. Daraus folgt, dass zwei an verschiedenen Verbindungstypen oder mit unterschiedlichen Methoden erhaltene *trans*-Einfluss-Serien nicht vergleichbar sein müssen und sich somit die Notwendigkeit ergibt zu prüfen, inwieweit die gemessenen Werte einer *trans*-Einfluss-Reihe in sich konsistent sind.

Kürzlich haben wir [7] durch NMR-spektroskopische Untersuchungen von Organylquecksilberisobutylverbindungen  $\text{RHgCH}_2\text{CHMe}_2$  mit der Kopplungskonstanten  ${}^1J({}^{199}\text{Hg}-{}^{13}\text{C}_{\text{i-Bu}})$  als Masszahl eine *trans*-Einfluss-Reihe von Organylgruppen aufgestellt. In Verbindungen dieses Typs sind die beiden  ${}^1J(\text{Hg}-\text{C})$  Kopplungskonstanten und die der entsprechenden symmetrischen Quecksilberorganyle  $\text{HgR}_2$  und  $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{CHMe}_2)_2$  durch Gl. 1 miteinander verknüpft. Gl. 1

$${}^1J(\text{Hg}-\text{C}_{\text{i-Bu}})/{}^1J(\text{Hg}-\text{C}_{\text{Hg(i-Bu)}_2}) = -{}^1J(\text{Hg}-\text{C}_{\text{R}})/{}^1J(\text{Hg}-\text{C}_{\text{HgR}_2}) + 2 \quad (1)$$

kann aus der Fermi-Kontaktwechselwirkung mit dem einfachen Hybridorbitalmodell abgeleitet werden. Dadurch wird nachgewiesen, dass die Kopplungskonstante  ${}^1J(\text{Hg}-\text{C}_{\text{i-Bu}})$  den s-Charakter des entsprechenden Quecksilberhybridorbitals widerspiegelt und somit eine geeignete Masszahl für den NMR *trans*-Einfluss [1] der Organylgruppe R im untersuchten System darstellt.

In der vorliegenden Arbeit wird anhand von Literaturwerten gezeigt, dass ähnliche Beziehungen wie Gl. 1 auch für Zinn- und Bleiorganyle existieren und auf gleicher theoretischer Grundlage abgeleitet werden können.

## Ergebnisse und Diskussion

Für die Analyse haben wir die Zinnorganyle ausgewählt, über die relativ umfangreiches NMR-spektroskopisches Material zur Verfügung steht [8]. Zur

Vereinfachung werden im folgenden die  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  Kopplungskonstanten in unsymmetrisch substituierten Zinnorganylen  $\text{SnR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$  mit  $J^I \dots J^{IV}$  bezeichnet und die der dazugehörenden symmetrisch substituierten Organyle  $\text{SnR}_4^1 \dots \text{SnR}_4^4$  mit  $J_s^I \dots J_s^{IV}$ .

Die  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  Kopplungskonstanten von Methylzinnorganylen sind in Tab. 1 aufgeführt und in Fig. 1 ist das Verhältnis der Kopplungskonstanten  $J^I/J_s^I$  als Funktion von  $J^{II}/J_s^{II}$  aufgetragen. Die Ausgleichsrechnung \* ergibt die folgenden Geradengleichungen 2–4 und Korrelationskoeffizienten:

$$\text{SnMe}_3\text{R}: J^I/J_s^I = -(0.31 \pm 0.02)J^{II}/J_s^{II} + (1.32 \pm 0.02) \quad (2)$$

$$(r = -0.994; n = 15 \text{ Verbindungen})$$

$$\text{SnMe}_2\text{R}_2: J^I/J_s^I = -(1.04 \pm 0.03)J^{II}/J_s^{II} + (2.05 \pm 0.02) \quad (3)$$

$$(r = -1.000; n = 7 \text{ Verbindungen})$$

$$\text{SnMeR}_3: J^I/J_s^I = -(3.06 \pm 0.47)J^{II}/J_s^{II} + (4.08 \pm 0.48) \quad (4)$$

$$(r = -0.991; n = 7 \text{ Verbindungen})$$

Die Gleichungen lassen sich auf Basis der Fermi-Kontaktwechselwirkung und des Modells der lokalisierten Molekülorbitale [9] ableiten. Im Rahmen dieses Modells gilt unter Annahme einer  $sp^3$ -Basis für den s-Charakter der Zinnhybridorbitale  $\alpha_{\text{Sn}}^2$  in den unsymmetrisch substituierten Zinnorganylen  $\text{SnR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$  die Normierungsbedingung 5 und in den Derivaten  $\text{SnR}_4^1 \dots \text{SnR}_4^4$  aus Symmetriegründen Gl. 6. Die Kombination beider Gleichungen ergibt Gl. 7.

$$(\alpha^I)_{\text{Sn}}^2 + (\alpha^{II})_{\text{Sn}}^2 + (\alpha^{III})_{\text{Sn}}^2 + (\alpha^{IV})_{\text{Sn}}^2 = 1 \quad (5)$$

$$(\alpha_s^I)_{\text{Sn}}^2 = (\alpha_s^{II})_{\text{Sn}}^2 = (\alpha_s^{III})_{\text{Sn}}^2 = (\alpha_s^{IV})_{\text{Sn}}^2 = 1/4 \quad (6)$$

$$(\alpha^I)_{\text{Sn}}^2/(\alpha_s^I)_{\text{Sn}}^2 + (\alpha^{II})_{\text{Sn}}^2/(\alpha_s^{II})_{\text{Sn}}^2 + (\alpha^{III})_{\text{Sn}}^2/(\alpha_s^{III})_{\text{Sn}}^2 + (\alpha^{IV})_{\text{Sn}}^2/(\alpha_s^{IV})_{\text{Sn}}^2 = 4 \quad (7)$$

Ebenso wie in anderen Kopplungskonstanten direkt gebundener Kerne dominiert auch in  $^1J(\text{Sn}-\text{C})$  der Fermi-Kontakt-Term [10–12], der sich in der  $\Delta E$ -Näherung gemäss Gl. 8 ausdrücken lässt (vgl. z.B. [13]). Nach eigenen Untersuchungen [14] liefern andere Kopplungsmechanismen in  $\text{SnR}_4$ -Derivaten über den gesamten Variationsbereich der Organylgruppen (Alkyl, Alkenyl, Alkynyl) keinen bzw. einen konstanten Beitrag zur  $^1J(\text{Sn}-\text{C})$ .

$$^1J(\text{Sn}-\text{C}) \sim \gamma_{\text{Sn}} \cdot \gamma_{\text{C}} \cdot \alpha_{\text{Sn}}^2 \cdot \alpha_{\text{C}}^2 \cdot (Z^*/n^*)_{\text{Sn}}^3 \cdot (Z^*/n^*)_{\text{C}}^3 \cdot \Delta E^{-1} \quad (8)$$


Dabei bedeuten  $\gamma_{\text{Sn}}$  und  $\gamma_{\text{C}}$  das gyromagnetische Verhältnis des entsprechenden Kerns,  $\alpha_{\text{Sn}}^2$  und  $\alpha_{\text{C}}^2$  den s-Charakter des an der Sn–C-Bindung beteiligten Sn- bzw. C-Hybridorbitals,  $Z^*$  und  $n^*$  die effektive Kernladung bzw. Hauptquantenzahl des entsprechenden s-Orbitals und  $\Delta E$  die gemittelte Triplettanregungsenergie.

Setzt man nun voraus, dass jeweils in den Paaren  $J^I$  und  $J_s^I$  bis  $J^{IV}$  und  $J_s^{IV}$

\* Bei Angabe mehrerer Werte in Tab. 1 ist der Mittelwert verwendet worden, was bei der Bewertung der Korrelationskoeffizienten und der für 95% Wahrscheinlichkeit angegebenen Vertrauensintervalle zu beachten ist.

TABELLE 1

$I_J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  KOPPLUNGSKONSTANTEN (in Hz) VON METHYLZINNORGANYLVERBINDUNGEN  $\text{SnMe}_4-n\text{R}_n$  ( $n = 1-3$ ) (bei unterschiedlichen Literaturangaben ist der Mittelwert gebildet worden, bei grösseren Abweichungen wurden beide Werte angeführt; Lösungsmittel- und methodisch bedingte Unterschiede wurden nicht berücksichtigt)

Verbindung	SnR <sub>4</sub>		SnMe <sub>3</sub> R		SnMe <sub>2</sub> R <sub>2</sub>		SnMeR <sub>3</sub>		Literatur
	$I_J(\text{Sn}-\text{C}_R)$ $J_{\text{II}}^b$	$J^I$	$I_J(\text{Sn}-\text{CMe})$ $J_{\text{II}}^b$	$J^I$	$I_J(\text{Sn}-\text{CMe})$ $J^I$	$J_{\text{II}}^b$	$I_J(\text{Sn}-\text{CMe})$ $J^I$	$I_J(\text{Sn}-\text{C}_R)$ $J_{\text{II}}^b$	
I Me	338,6 <sup>a</sup>								d-f
II Et	320,4	319,9	373,6	303,9	356,0	337,2	287,7	337,2	e-h
III n-Pr	314,5	319,5	369,0	302,5	349,0	329,5	285,3	329,5	d-h
IV i-Pr	301,0	306,0	409,6			338,8	248,7	338,8	e, h
V n-Bu	313,6	319,6	368,2	302,1	348,7	330,3	286,1	330,3	e, g-i
VI s-Bu	299,5	304,5	408,1						e, h, j
VII neo-Pent	302	318,6	369,0						e, k
VIII Bz	257,9	326,5	296,0						h, l-n
IX $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	309,8	321,4	285,4						h
X $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	264,9	325	358,6						e, l
XI $\text{CH}=\text{CHMe}$	524	346,9 <sup>b</sup>	464,6 <sup>b</sup>	357,2-364,0	480-494	491-497	377,8	491-497	d, o
	508-512	352,0 <sup>c</sup>	478,4 <sup>c</sup>						p, q
XII 	648	372,3	395,5						r-u
XIII $\text{C}\equiv\text{CMe}$	1168,0	404,4	407	497,1	633,0-659				d, e, h
XIV $\text{O}\equiv\text{C-n-Bu}$	1160,4	404,2	476,5	495,5	601,5	877,8	613,2	877,8	

<sup>a</sup>  $J_{\text{II}}^b$  cis, <sup>c</sup> trans. <sup>d</sup> T.N. Mitchell, J. Organometal. Chem., 141 (1977) 289. <sup>e</sup> Vgl. [17]. <sup>f</sup> J.D. Kennedy, W. McFarlane and G.S. Pyne, Bull. Soc. Chim. Belg., 84 (1975) 289. <sup>g</sup> T.N. Mitchell, Org. Magn. Reson., 8 (1976) 34. <sup>h</sup> Vgl. [16]. <sup>i</sup> G. Domazetis, R.J. Magee und B.D. James, J. Organometal. Chem., 148 (1978) 339. <sup>j</sup> A. Rahm, M. Pereyre, M. Petraud und B. Barbe, J. Organometal. Chem., 139 (1977) 49. <sup>k</sup> G. Singh, J. Organometal. Chem., 99 (1975) 251. <sup>l</sup> D. Doddrell, M.L. Bullpitt, C.J. Moore, C.W. Fong, W. Kitching, W. Adcock und B. Barbe, J. Organometal. Chem., 139 (1977) 49. <sup>m</sup> W. Adcock, B.D. Gupta, W. Kitching und D. Doddrell, J. Organometal. Chem., 102 (1975) 297. <sup>n</sup> M. Bullpitt, W. Kitching, W. Adcock und D. Doddrell, J. Organometal. Chem., 116 (1976) 187. <sup>o</sup> Vgl. [10]. <sup>p</sup> D. Doddrell, J. K.G. Lewis, C.E. Mulquhney, W. Adcock, W. Kitching und M. Bullpitt, Austr. J. Chem., 27 (1974) 417. <sup>q</sup> B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., 34 B (1979) 235. <sup>r</sup> B. Wrackmeyer, J. Organometal. Chem., 145 (1978) 183. <sup>s</sup> Vgl. [11]. <sup>t</sup> V.A. Pestunovich, E.O. Tsetlina, M.G. Voronkov, E. Ljepins, E.T. Bogorodovskii, V.N. Chertkasov, V.S. Zavgorodnii und A.A. Petrov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1979) 694. <sup>u</sup> Vgl. [18].

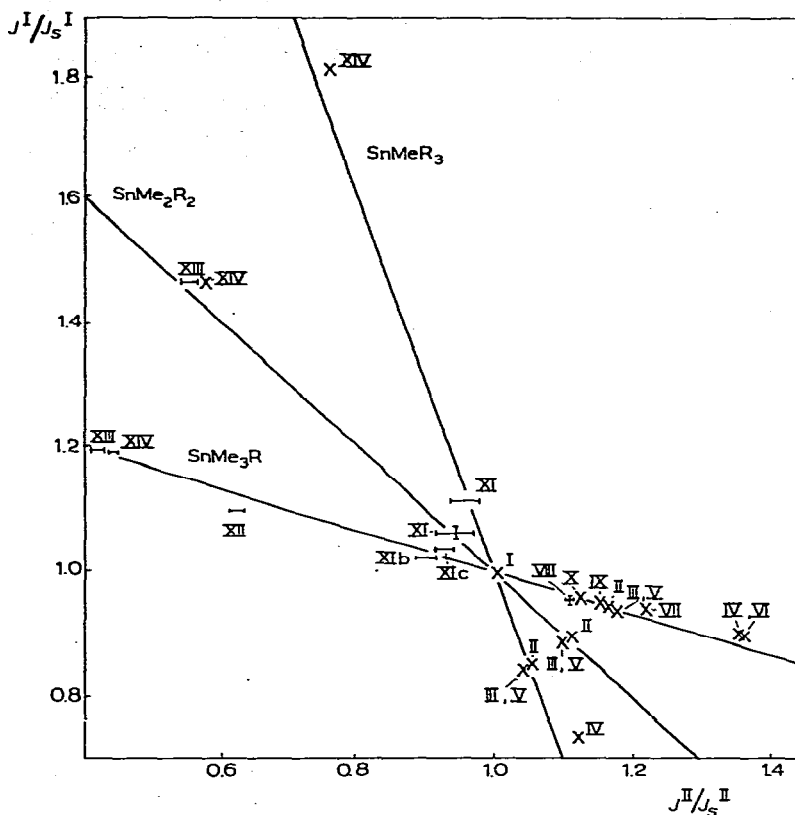


Fig. 1. Darstellung von  $J^I/J_s^I$  in Abhängigkeit von  $J^{II}/J_s^{II}$  für Zinnorganyle des Typs  $\text{SnMe}_{4-n}\text{R}_n$  ( $n = 1-3$ ). Die eingezeichneten Geraden entsprechen den nach Gl. 11-13 berechneten Werten. Die Abweichungen von diesen Geraden sind ein Mass für die Güte des Modells. Die Ziffern beziehen sich auf die Numerierung der Verbindungen in Tab. 1.

$\alpha_C^2$ ,  $Z_C^*$ ,  $Z_{\text{Sn}}^*$  und  $\Delta E$  gleich sind, folgt aus Gl. 8 Gl. 9, die in 7 eingesetzt, Gl. 10 ergibt.

$$J^I/J_s^I = (\alpha^I)_{\text{Sn}}^2 / (\alpha_s^I)_{\text{Sn}}^2 \text{ bis } J^{IV}/J_s^{IV} = (\alpha^{IV})_{\text{Sn}}^2 / (\alpha_s^{IV})_{\text{Sn}}^2 \quad (9)$$

$$J^I/J_s^I + J^{II}/J_s^{II} + J^{III}/J_s^{III} + J^{IV}/J_s^{IV} = 4 \quad (10)$$

Für die Methylzinnorganyle  $\text{SnMe}_{4-n}\text{R}_n$  ( $n = 1-3$ ) leiten sich aus Gl. 10 die Gleichungen 11-13 ab, die in Fig. 1 graphisch wiedergegeben sind.

$$n = 1: \quad J^I/J_s^I = -1/3 J^{II}/J_s^{II} + 4/3 \quad (11)$$

$$n = 2: \quad J^I/J_s^I = -J^{II}/J_s^{II} + 2 \quad (12)$$

$$n = 3: \quad J^I/J_s^I = -3 J^{II}/J_s^{II} + 4 \quad (13)$$

Die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie kommt beim Vergleich der Geraden 2-4 mit 11-13 sowie in den Abweichungen der gemessenen Werte von den nach Gleichungen 11-13 berechneten Werten zum

TABELLE 2

VERGLEICH DER NACH GL. 10 BERECHNETEN MIT DEN EXPERIMENTELL ERMITTELTEN  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{Bz}})(J^{\text{I}})$  KOPPLUNGSKONSTANTEN (in Hz) IN UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTEN BENZYLZINNORGANYLEN DES TYPUS  $\text{SnR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$  ( $\text{R}^1 = \text{Bz}$ ) (Die Werte der in [15] angeführten  $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  Kopplungskonstanten wurden mittels der Beziehung  $\gamma(^{119}\text{Sn})/\gamma(^{117}\text{Sn}) = 1.0465$  [21] auf  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  umgerechnet. Die Fragezeichen bei den einzelnen Konstanten sind dem Original [15] entnommen.)

Verbindung	$J^{\text{II}}$	$J^{\text{III}}$	$J^{\text{IV}}$	$J^{\text{I}}$ gemessen	$J^{\text{I}}$ berechnet
I	355.1? (Et)	306.6 (Me)		272.8	278.7
II	390.6? (i-Pr)	294.3 (Me)		258.2	248.6
III	~292 (Me)	341.9 (Et)		256.0	258.8
IV	291.5 (Me)	334.1 (i-Pr)		257.5?	237.1
V	294.3 (Et)	337.3 (i-Pr)		216.9	216.7
VI	279.0 (Me)	324.9 (Et)	371.0 (i-Pr)	242.2	239.7

Ausdruck, vgl. Fig. 1.

Die Beziehungen 11–13 sind offenbar auch auf Organyle des Typs  $\text{SnR}^1_3\text{R}^2$  und  $\text{SnR}^1_2\text{R}^2_2$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 \neq \text{Me}$ ) anwendbar, wie die beiden in [14] aufgeführten Beispiele zeigen. Die Gültigkeit von Gleichung 10 konnte an sechs Benzylzinnorganylen mit drei bzw. vier verschiedenen Substituenten überprüft werden, vgl. die in Tab. 2 von De Poorter und Gielen [15] angegebenen Kopplungskonstanten. Bei den Verbindungen III, V und VI zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung ( $<3$  Hz Abweichung!) zwischen der berechneten und der gemessenen  $^1J(\text{Sn}-\text{C}_{\text{Bz}})$  Kopplungskonstanten, während bei den Derivaten I, II und IV, wo jeweils eine Kopplungskonstante experimentell nur unsicher bestimmt werden konnte, auch grössere Abweichungen auftreten.

Desweiteren können die in den Gleichungen 10–14 abgeleiteten Zusammenhänge auch zur Abschätzung von bisher nicht gemessenen  $^1J(\text{Sn}-\text{C})$  Kopplungskonstanten herangezogen werden, wie am Beispiel des  $\text{Sn}(\text{t-Bu})_4$  demonstriert werden soll, siehe Tab. 3. Danach steht der Erwartungswert von  $^1J = 310$  Hz in guter Übereinstimmung mit der nach [14] aus der Korrelation von  $^1J(\text{Hg}-\text{C})$  mit  $^1J(\text{Sn}-\text{C})$  an  $\text{HgR}_2$ - und  $\text{SnR}_4$ -Derivaten ermittelten Kopplungskonstanten

TABELLE 3

AUS VERBINDUNGEN  $\text{SnR}_3(\text{t-Bu})$  [16] NACH GL. 11 BERECHNETE  $^1J(\text{Sn}-\text{C})$  KOPPLUNGSKONSTANTE (in Hz) VON  $\text{Sn}(\text{t-Bu})_4$

$\text{SnR}^1_3\text{R}^2$	$J^{\text{I}}$	$J^{\text{II}}$	$J^{\text{I}}$ (berechnet)
$\text{SnMe}_3(\text{t-Bu})$	295.5	437.0	316.2
$\text{SnEt}_3(\text{t-Bu})$	294.4	378.0	304.0
$\text{SnPr}_3(\text{t-Bu})$	288.5	378.0	302.9
$\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3(\text{t-Bu})$	435.5 <sup>a</sup>	469.0	316.0
			Mittelwert: 309.8 (s 7 Hz; n = 4 Verbindungen)

<sup>a</sup>  $J^{\text{I}}_s$  519.3 Hz [17].

TABELLE 4

VERGLEICH DER NACH GL. 11 BZW. 12 BERECHNETEN  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  KOPPLUNGSKONSTANTEN (in Hz) MIT DEN GEMESSENEN WERTEN VON STANNANEN  $\text{SnR}_3\text{H}$  UND  $\text{SnR}_2\text{H}_2$

Verbindung	Literatur	$^1J(\text{Sn}-\text{H})$ $J_s^{\text{II}}$	$^1J(\text{Sn}-\text{C})$ $J_s^{\text{I}}$ gemessen	$^1J(\text{Sn}-\text{C})$ $J_s^{\text{I}}$ berechnet <sup>a</sup>
$\text{SnH}_4$	c-e	1932 <sup>b</sup>		
$\text{SnMe}_3\text{H}$	e-h	1744	352	349-350
		1755		
$\text{SnEt}_3\text{H}$	d, h-k	1612	347	338-340
		1574		
$\text{SnBu}_3\text{H}$	g-k	1609	355	331
$\text{SnBu}_2\text{H}_2$	h, j, k	1640	375	354-361
		1682		

<sup>a</sup>  $J_s^{\text{I}}$  vgl. Tab. 1. <sup>b</sup>  $J_s^{\text{II}}$ . <sup>c</sup> P.E. Potter, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1964) 524. <sup>d</sup> C.D. Schaeffer Jr., S.E. Ulrich und J.J. Zuckerman, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 14 (1978) 55. <sup>e</sup> N. Flitcroft und H.D. Kaesz, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 1377. <sup>f</sup> Vgl. [17]. <sup>g</sup> H.C. Clark, J.T. Kwon, L.W. Reeves und E.J. Wells, Inorg. Chem., 3 (1964) 907. <sup>h</sup> T.N. Mitchell, J. Organometal. Chem., 59 (1973) 189. <sup>i</sup> M.-R. Kula, E. Amberger und H. Rupprecht, Chem. Ber., 98 (1965) 629. <sup>j</sup> M.L. Maddox, N. Flitcroft und H.D. Kaesz, J. Organometal. Chem., 4 (1965) 50. <sup>k</sup> J. Dufermont und J.C. Maire, J. Organometal. Chem., 7 (1967) 415.

von  $^1J = 300$  Hz. Demgegenüber scheint der von Mitchell [16] aus der linearen Korrelation von  $^1J(\text{Sn}-\text{C})$  mit der Taftkonstanten von R an  $\text{SnR}_4$ -Verbindungen kalkulierte Wert  $^1J = 280$  Hz zu niedrig zu sein, da nach Ergebnissen von Kuivila et al. [17] kein derartiger linearer Zusammenhang zu erwarten ist.

Bei Zinnalkylverbindungen gilt ähnlich wie bei Alkylquecksilberisobutylverbindungen  $\text{RHgCH}_2\text{CHMe}_2$  [7], dass die Summe der  $^1J$ -Kopplungskonstanten in den unsymmetrisch substituierten Zinnalkylen näherungsweise der Summe der entsprechenden  $^1J$ -Kopplungskonstanten in den symmetrischen Derivaten entspricht, siehe Gl. 14.

$$J^{\text{I}} + J^{\text{II}} + J^{\text{III}} + J^{\text{IV}} = J_s^{\text{I}} + J_s^{\text{II}} + J_s^{\text{III}} + J_s^{\text{IV}} \quad (14)$$

Für die in Tab. 1 und 2 aufgeführten Alkylverbindungen errechnet sich eine Standardabweichung  $s$  von 7 Hz ( $n = 20$  Verbindungen), wobei das  $\text{SnMe}(\text{i-Pr})_3$  wegen der grossen Abweichung nicht berücksichtigt wurde. Dieser Zusammenhang lässt sich aus Gl. 15, die durch einfache Umstellung von Gl. 10 erhalten wird, ableiten.

$$(J^{\text{I}} - J_s^{\text{I}}) + (J^{\text{II}} - J_s^{\text{II}})J_s^{\text{I}}/J_s^{\text{II}} + (J^{\text{III}} - J_s^{\text{III}})J_s^{\text{I}}/J_s^{\text{III}} + (J^{\text{IV}} - J_s^{\text{IV}})J_s^{\text{I}}/J_s^{\text{IV}} = 0 \quad (15)$$

Infolge der geringen Unterschiede in der Hybridisierung des Kohlenstoffs bei den Alkylen sind die Quotienten  $J_s^{\text{I}}/J_s^{\text{II}} \dots J_s^{\text{I}}/J_s^{\text{IV}}$  näherungsweise eins und können im Vergleich zu den Differenzen  $(J^{\text{II}} - J_s^{\text{II}}) \dots (J^{\text{IV}} - J_s^{\text{IV}})$  als konstant angesehen werden. Somit folgt aus Gl. 15 die Näherungsbeziehung 14, die bei den Zinnalkylen umfassend gültig zu sein scheint. Dagegen stellt die von Kuivila [17] angegebene Beziehung, dass in Zinnalkylen die Summe der  $^1J$ -Kopplungskonstanten relativ konstant ist, bereits eine sehr grobe Näherung dar und hat nur noch für strukturell sehr verwandte Alkyle Gültigkeit.

TABELLE 5

$^1J(^{207}\text{Pb}-^{13}\text{C})$  KOPPLUNGSKONSTANTEN (in Hz) VON METHYLBLEIORGANYLVERBINDUNGEN  $\text{PbMe}_4-n\text{R}_n$  ( $n = 1-3$ ) (bei unterschiedlichen Literaturangaben ist der Mittelwert gebildet worden, bei grösseren Abweichungen wurden beide Werte angeführt; Lösungsmittel- und methodisch bedingte Unterschiede wurden nicht berücksichtigt)

Verbindung	R	PbR <sub>4</sub>		PbMe <sub>3</sub> R		PbMe <sub>2</sub> R <sub>2</sub>		PbMeR <sub>3</sub>		Literatur
		$^1J(\text{Pb}-\text{CR})$ j/II	$^1J(\text{Pb}-\text{CMe})$ j/I	$^1J(\text{Pb}-\text{CR})$ j/II	$^1J(\text{Pb}-\text{CMe})$ j/I	$^1J(\text{Pb}-\text{CR})$ j/II	$^1J(\text{Pb}-\text{CMe})$ j/I	$^1J(\text{Pb}-\text{CR})$ j/II	$^1J(\text{Pb}-\text{CMe})$ j/I	
I	Me	250 <sup>d</sup>								e-h
II	neo-Pent	168	194	336	194			98	222	i
III	Ph	481	272	348 364			295	321	439	g, h, j-l
IV	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	506						357	438	g, h
V	p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	490						325	459	g, j, k
VI	p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	522						336	471	g, h
VII	C≡CMe	1625	372	59 <sup>c</sup> 110 <sup>d</sup>		575				m
VIII	C≡CMe <sup>b</sup>	1625	317	278 <sup>c</sup> 328 <sup>d</sup>		528				m

<sup>a</sup> j, <sup>b</sup> Die Verbindungen VIII beziehen sich auf Ethybleispropinyl,  $^1J(\text{PbEt}_4)$  203 Hz (vgl. h). <sup>c</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> als Lösungsmittel, <sup>d</sup> In CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel, <sup>e</sup> H. Dreeskamp und G. Stegmeler, Z. Naturforsch., A, 22 (1967) 1458, / Vgl. [12], <sup>f</sup> D. de Vos, J. Organometal. Chem., 104 (1976) 193, <sup>g</sup> R.H. Cox, J. Magn. Reson., 33 (1979) 61. / Vgl. Fussnote k der Tab. 1, / Vgl. Fussnote m der Tab. 1, <sup>h</sup> D. de Vos und J. Wolters, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 97 (1978) 219, / M. Bullpitt, W. Kitching, W. Adcock und D. Doddrell, J. Organometal. Chem., 116 (1976) 161, <sup>m</sup> Vgl. [18].



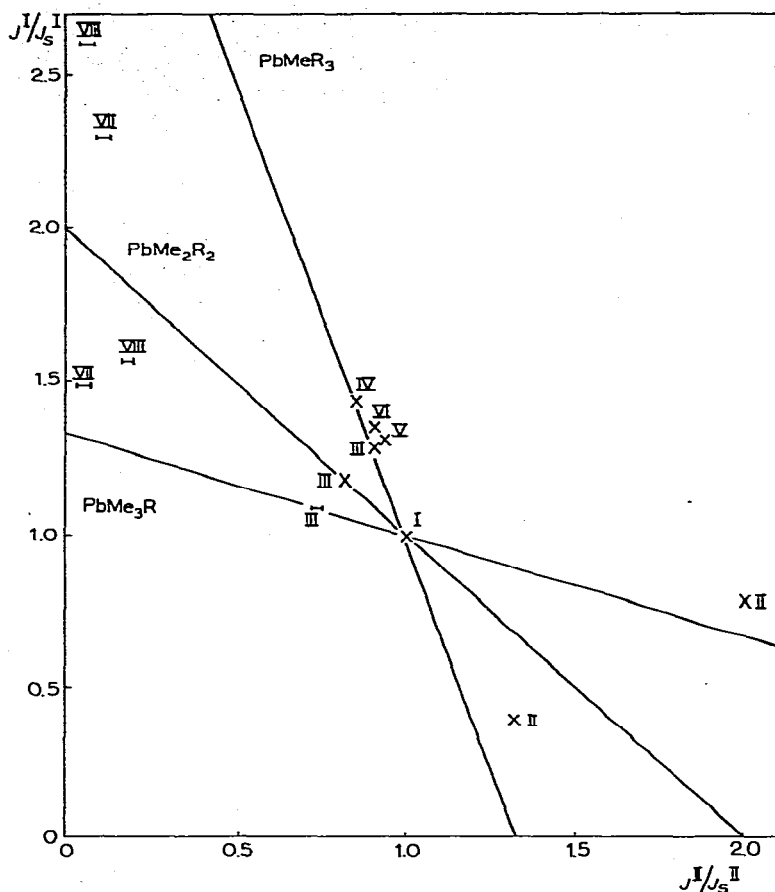


Fig. 2. Darstellung von  $J^I/J_S^I$  in Abhängigkeit von  $J^{II}/J_S^{II}$  für Methylblei(IV)organyle  $PbMe_{4-n}R_n$  ( $n = 1-3$ ). Die eingezeichneten Geraden entsprechen den nach Gl. 11-13 berechneten Werten. Die Ziffern beziehen sich auf die Numerierung der Verbindungen in Tab. 5.

Die Anwendung des Modells wurde auch auf andere  $^1J$ -Kopplungen des Zinns ausgedehnt, vgl. die in Tab. 4 aufgeführten Kopplungskonstanten von Stannanen. Während  $SnMe_3H$  und  $SnEt_3H$  die Beziehung 11 recht gut erfüllen, treten beim  $SnBu_3H$  und  $SnBu_2H_2$  schon recht erhebliche Abweichungen auf.

Ebenso problematisch scheint die Übertragung des Modells auf Bleiverbindungen, vgl. die in Tab. 5 angeführten  $^1J(^{207}Pb-^{13}C)$  Kopplungskonstanten von unsymmetrisch und den entsprechend symmetrisch substituierten Bleiorganylen. Fig. 2 zeigt, dass die Beziehungen 11-13 von den Arylalkylkomplexen gut, nicht aber von den Propinyl- und Neopentylderivaten erfüllt werden.

Die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten hinsichtlich des Zusammenhanges von  $^1J(M-C)$  Kopplungskonstanten in unsymmetrisch und symmetrisch substituierten Organylverbindungen des Zinns und Quecksilbers [7] beweist rückschliessend, dass in einer Reihe von Verbindungen, in denen der Organorest  $R^1$  nicht verändert wird und die Reste  $R^2 \dots R^4$  variiert werden, der Beitrag  $\alpha_C^2 \cdot (Z^*/n^*)_M^3 \cdot (Z^*/n^*)_C^3 \cdot \Delta E^{-1}$  zur Kopplungskonstanten

$^1J(M-C_R^1)$  konstant ist. Somit ist der Betrag dieser Kopplungskonstanten dem *s*-Charakter des an der  $M-C_R^1$ -Bindung beteiligten Metallhybridorbitals proportional (Gl. 16) und stellt ein Mass für den elektronischen bzw. NMR *trans*-Einfluss der Liganden  $R^2 \dots R^4$  dar.

$$^1J(M-C_R^1) = k \cdot (\alpha^1)_M^2 \quad (k = \text{Konstante}) \quad (16)$$

Abweichungen vom Modell, wie sie z.B. bei einigen Bleiorganylverbindungen beobachtet werden, könnten beispielsweise darauf zurückzuführen sein, dass eine oder mehrere in die Betrachtung eingehende Kopplungskonstanten nicht mehr befriedigend nur durch den Fermi-Kontakt-Beitrag in  $\Delta E$ -Näherung beschrieben werden können (vgl. [18,19]) oder innerhalb der unsymmetrischen und entsprechenden symmetrischen Derivate keine isovalente Hybridisierung [20] vorausgesetzt werden kann.

Die erstmals an Quecksilberorganylverbindungen [7] nachgewiesene und in der vorliegenden Arbeit auf Zinnorganyle übertragene theoretisch begründete Gesetzmässigkeit zwischen den Grössen der  $^1J(M-C)$  Kopplungskonstanten in unsymmetrisch und symmetrisch substituierten Derivaten ist offenbar von allgemeiner Bedeutung. Damit wird ein tiefergehendes Verständnis der Kopplungskonstanten erreicht und in einfacher Weise ermöglicht, die innere Konsistenz einer Reihe der gegenseitigen Beeinflussung bzw. des NMR *trans*-Einflusses von Organylliganden nachzuweisen.

## Literatur

- 1 T.G. Appleton, H.C. Clark und L.E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, **10** (1973) 335.
- 2 K.B. Yatsimirskii, *Pure Appl. Chem.*, **38** (1974) 341.
- 3 F.R. Hartley, *Chem. Soc. Rev.*, **2** (1973) 163.
- 4 M.M. Gofman und V.I. Nefedov, *Inorg. Chim. Acta*, **28** (1978) 1.
- 5 J.K. Burdett und T.A. Albright, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 2112.
- 6 R. Taube, H. Dreves und D. Steinborn, *Z. Chem.*, **18** (1978) 425.
- 7 D. Steinborn, R. Taube, R. Radeglia und W. Höbold, *J. Organometal. Chem.*, **210** (1981) 139.
- 8 V.S. Petrosyan, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **11** (1977) 115.
- 9 H.A. Bent, *Chem. Rev.*, **61** (1961) 275.
- 10 T.N. Mitchell und C. Kummert, *J. Organometal. Chem.*, **157** (1978) 275.
- 11 B. Wrackmeyer, *J. Organometal. Chem.*, **166** (1977) 353.
- 12 F.J. Weigert, M. Winokur und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 1566.
- 13 B.E. Mann, *Adv. Organometal. Chem.*, **12** (1974) 135.
- 14 R. Radeglia, D. Steinborn und R. Taube, *Z. Chem.*, **21** (1981) 365.
- 15 B. De Poorter und M. Gielen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **87** (1978) 881.
- 16 T.N. Mitchell und G. Walter, *J. Organometal. Chem.*, **121** (1976) 177.
- 17 H.G. Kuivila, J.L. Considine, R.H. Sarma und R.J. Mynott, *J. Organometal. Chem.*, **111** (1976) 179.
- 18 B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.*, **42** (1981) 287.
- 19 B. Wrackmeyer und W. Biffar, *Z. Naturforsch.*, **B. 34** (1979) 1270.
- 20 E.V. Van den Berghe und G.P. Van der Kelen, *J. Organometal. Chem.*, **11** (1968) 479.
- 21 H.C.E. McFarlane, W. McFarlane und C.J. Turner, *Mol. Phys.*, **37** (1979) 1639.