

DIE ^1H -NMR-SPEKTREN DER ALKYLHALOGENSTANNANE

J. LORBERTH UND H. VAHRENKAMP

Institut für Anorganische Chemie der Philipps-Universität Marburg (Deutschland).

(Eingegangen den 16. Juni 1967)

EINLEITUNG

Die Protonenresonanzspektren von Alkylverbindungen der Elemente aus der vierten Hauptgruppe sind sowohl für den analytischen Nachweis wie auch für theoretische Betrachtungen von Bedeutung. Am einfachsten auszuwerten bzw. zu interpretieren sind dabei die Spektren der Methyl- und Äthyl-Elementhalogenide $\text{R}_{4-n}\text{EHal}_n$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$; $n = 0-3$). Die Literatur enthält bis jetzt ^1H -NMR-Daten über etwa ein Drittel der möglichen 130 Verbindungen.

Bei den Methyl-Verbindungen sind die ^1H -NMR-Spektren der Methylkohlenstoffchloride $\text{Me}_{4-n}\text{CCl}_n$ ¹, der Trimethylhalogensilane $\text{Me}_3\text{SiHal}^2$ und aller Methylchlor- und fluorsilane $\text{Me}_{4-n}\text{SiF}(\text{Cl})_n$ ^{1,3}, der Methylhalogengermane $\text{Me}_{4-n}\text{GeHal}_n$ ⁴, dabei von den Fluoriden nur Me_3GeF ⁵, der Methylhalogenstannane $\text{Me}_{4-n}\text{SnHal}_n$ ohne die Fluoride⁵ und der Trimethylhalogenplumbane $\text{Me}_3\text{PbHal}^6$ beschrieben.

Über ^1H -NMR-Spektren von Äthylverbindungen liegen weit weniger Daten vor. Bekannt sind sie von den Äthylchlorosilanen $\text{Et}_{4-n}\text{SiCl}_n$ ^{7,8} und den Triäthylhalogensilanen $\text{Et}_3\text{SiHal}^8$, den Äthylhalogengermanen $\text{Et}_{4-n}\text{GeHal}_n$ (ohne die Fluoride⁹) und den Äthylchlorstannanen¹⁰. Ebenfalls vermessen sind alle Tetraalkylverbindungen^{7,11,12,13,14}.

Als zusammenfassende Arbeit über ein Zentralatom legen wir hier alle meßbaren Daten über Methyl- und Äthylhalogenide des Zinns vor.

MESSUNGEN UND AUSWERTUNG

Alle Verbindungen wurden in einem Varian A 60 A NMR-Spektrometer vermessen, die Äthylverbindungen darüberhinaus im Varian HA 100-Gerät der University of Sussex, Brighton, England. Die Methylverbindungen untersuchten wir in stark verdünnter CCl_4 -Lösung (< 5%), die Äthylzinnverbindungen in CHCl_3 , wobei das Signal des Chloroforms als "Lock-Signal" der HA 100-Feldstabilisierung diente. Wegen der Schwerlöslichkeit der Fluoride in CCl_4 und CHCl_3 diente Methanol als Lösungsmittel*; die Trifluoride erwiesen sich allen Solventien als schwerlöslich, weshalb ihre Spektren nicht registriert werden konnten.

* Wegen eines möglichen Solvatationseffektes durch Methanol sind die ^1H -NMR-Daten der Fluorstannane mit Vorbehalt im Vergleich zu den übrigen Spektren zu diskutieren.

Die Äthylzinntrihalogenide zeigten ein A_3B_2 -Spektrum erster Ordnung, alle anderen Zinn-Äthyl-Verbindungen komplexe Multipletts. Diese wurden mit Hilfe der Zahlenangaben von Corio¹⁶ analysiert. Die Analyse vereinfachte sich weiter durch Verwendung von 60 MHz- und 100 MHz-Spektren. Der Fehler in der Angabe von δ -Werten wurde so auf ± 0.02 ppm eingeeengt. Der Fehler bei der Angabe der Kopplungskonstanten beträgt ± 0.5 Hz. Als interner Standard diente TMS.

MESSDATEN

Tabelle 1 enthält die an den Methylhalogenstannanen gewonnenen Meßwerte. Gegenüber den Literaturwerten⁵ ergaben sich einige Abweichungen, so daß nur die Daten der Tabelle 1 diskutiert werden. Die Meßwerte der Äthylverbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Zur Verdeutlichung der Verhältnisse sind in den Fig. 1 und 2 die gemessenen und die theoretischen ^1H -NMR-Spektren von Et_2SnCl_2 und Et_2SnBr_2 (bei 100 MHz) aufgezeichnet.

DISKUSSION

1. Chemische Verschiebungen

Der Einfluß auf die Lage des ^1H -NMR-Signals, der von den Substituenten am Zinn ausgeübt wird, ist naturgemäß am stärksten in der α -ständigen $\text{Sn}-\text{CH}_3$ -Gruppe (Methylstannane) bzw. $\text{Sn}-\text{CH}_2$ -Gruppe (Äthylstannane). In den Zinntetraalkylen liegen diese Signale bei höchstem Feld innerhalb der betreffenden Reihe. Zunehmende Halogensubstitution verschiebt sie in stärkerem Maß nach niederen Werten, wie die Fig. 3 und 4 zeigen.

Die Veränderungen von δ in den Reihen $\text{Sn}(\text{CH}_2-)_4 \rightarrow \text{SnHal}_4$ und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4 \rightarrow \text{SnHal}_4$ sind weitgehend linear. Die Gegenüberstellung von Fig. 3 und 4 zeigt, daß die Meßwerte von $\text{Sn}-\text{CH}_2-$ und $\text{Sn}-\text{CH}_3$ ähnlich liegen. Sie sind aber nicht gleich, denn innerhalb einer Gruppe variiert $\delta(\text{SnCH}_3)$ stärker als $\delta(\text{SnCH}_2)$, z.B. liegen zwischen den Signalen von Me_2SnF_2 und Me_2SnJ_2 0.9 ppm, zwischen den CH_2 -Signalen von Et_2SnF_2 und Et_2SnJ_2 nur 0.4 ppm. Auch stimmt der überstrichene Bereich nicht überein: Zwischen SnMe_4 und MeSnJ_3 liegen 2.25 ppm, zwischen SnEt_4 und EtSnJ_3 liegen 1.89 ppm für $\delta(\text{CH}_2)$.

Erwartungsgemäß ist der Einfluß der Halogenatome auf $\delta(\text{CH}_3)$ in den Äthylhalogenstannanen geringfügiger. In Fig. 5A und B sind die entsprechenden Werte als Funktion der Halogensubstitution aufgezeichnet.

In unregelmäßiger Folge nimmt $\delta(\text{CH}_3)$ zunächst ab und dann wieder zu, wobei für die Trihalogenide die Reihenfolge $\text{J} > \text{Cl} > \text{Br}$ vorliegt. In Fig. 5A sind die internen chemischen Verschiebungen $\delta(\text{CH}_3) - \delta(\text{CH}_2) = \Delta\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$ aufgetragen. Die Kurven sind mit steigendem Halogengehalt der Verbindungen und zunehmendem Atomgewicht des Halogens nach oben aufgebogen. Aus der Fig. 5A und B wird deutlich, daß hauptsächlich der unregelmäßige Gang in $\delta(\text{CH}_3)$ diese Aufspreizung hervorruft.

Die ältere Theorie der magnetischen Abschirmung schrieb die chemische Verschiebung hauptsächlich dem induktiven Effekt der Liganden zu. Es wurden Gleichungen gegeben, die die chemischen Verschiebungen mit den Substituenten-

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ UND KOPPLUNGSKONSTANTEN J VON METHYLHALOGENSTANNANEN $\text{Me}_{4-n}\text{SnHal}_n$ δ in ppm gegen int. TMS; J in Hz; $n=0-3$; Hal = F, Cl, Br, J.

Verbindung	$\delta(\text{Sn-CH}_3)$	$J(^{117}\text{Sn-CH}_3)$	$J(^{119}\text{Sn-CH}_3)$
Me_4Sn	-0.07	51.6	54.0
Me_3SnF	-0.45	66.1	69.0
Me_3SnCl	-0.61	55.7	58.1
Me_3SnBr	-0.73	55.2	57.8
Me_3SnJ	-0.88	54.7	57.2
Me_2SnF_2	-0.75	80.2	84.1
Me_2SnCl_2	-1.15	66.0	69.0
Me_2SnBr_2	-1.33	63.6	66.3
Me_2SnJ_2	-1.63	59.6	62.4
MeSnCl_3	-1.69	95.6	100.0
MeSnBr_3	-1.85	84.3	88.6
MeSnJ_3	-2.32	70.0	73.4

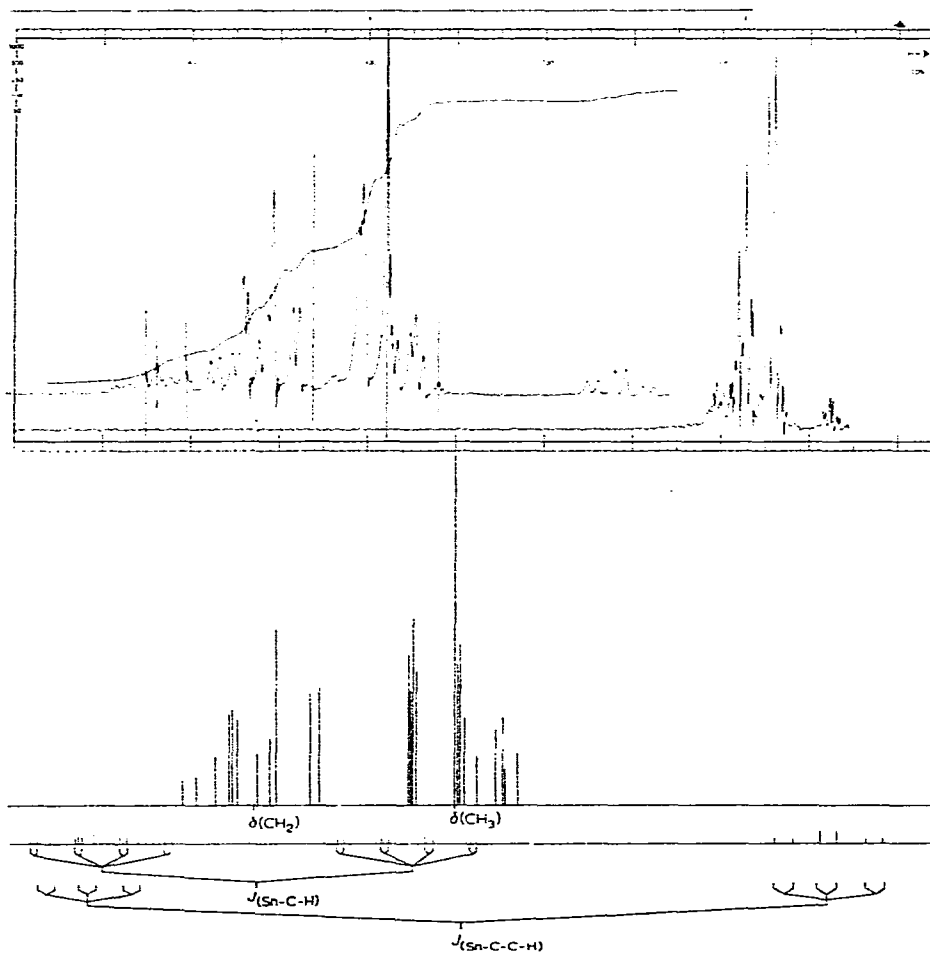
Fig. 1. Gemessenes und theoretisches $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von Et_2SnCl_2 , bei 100 MHz, in CDCl_3 , bei Raumtemperatur.

TABELLE 2
 CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ UND KOPPLUNGSKONSTANTEN J VON ÄTHYLHALOGENSTANNANEN $\text{Et}_4-n\text{SnHal}_n$
 δ in ppm gegen int. TMS; J in Hz; $n=0-3$; Hal = F, Cl, Br, J.

Verbindung	$\delta(\text{Sn}-\text{CH}_2)$	$\delta(\text{Sn}-\text{CH}_3)$	$\Delta\delta$	$J(^{117}\text{Sn}-\text{CH}_2)$	$J(^{119}\text{Sn}-\text{CH}_2)$	$J(^{117}\text{Sn}-\text{CH}_3)$	$J(^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$	$J(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$
Et_4Sn	-0.69	-1.08	-0.39	30.8	32.2	68.1	71.2	8.2
Et_3SnF	-1.13	-1.30	-0.17	58.0	60.7	91.5	95.8	7.8
Et_3SnCl	-1.26	-1.29	-0.03	40.8	42.4	87.5	90.5	7.5
Et_3SnBr	-1.29	-1.29	± 0	33.0	34.5	90.0	94.2	7.3
Et_3SnJ	-1.32	-1.24	+0.08	31.9	33.5	97.6	101.5	7.6
Et_2SnF_2	-1.50	-1.33	+0.17	7.2
Et_2SnCl_2	-1.78	-1.42	+0.36	53.6	56.0	129.0	135.0	7.9
Et_2SnBr_2	-1.82	-1.42	+0.40	52.0	54.0	130.0	136.0	7.7
Et_2SnJ_2	-1.92	-1.30	+0.62	42.0	44.0	131.0	137.0	8.0
EtSnCl_3	-2.32	-1.36	+0.76	82.9	86.8	218	227	7.8
EtSnBr_3	-2.39	-1.42	+0.97	71.8	75.6	214	224	7.9
EtSnJ_3	-2.58	-1.11	+1.47	55.5	58.0	206	216	7.7

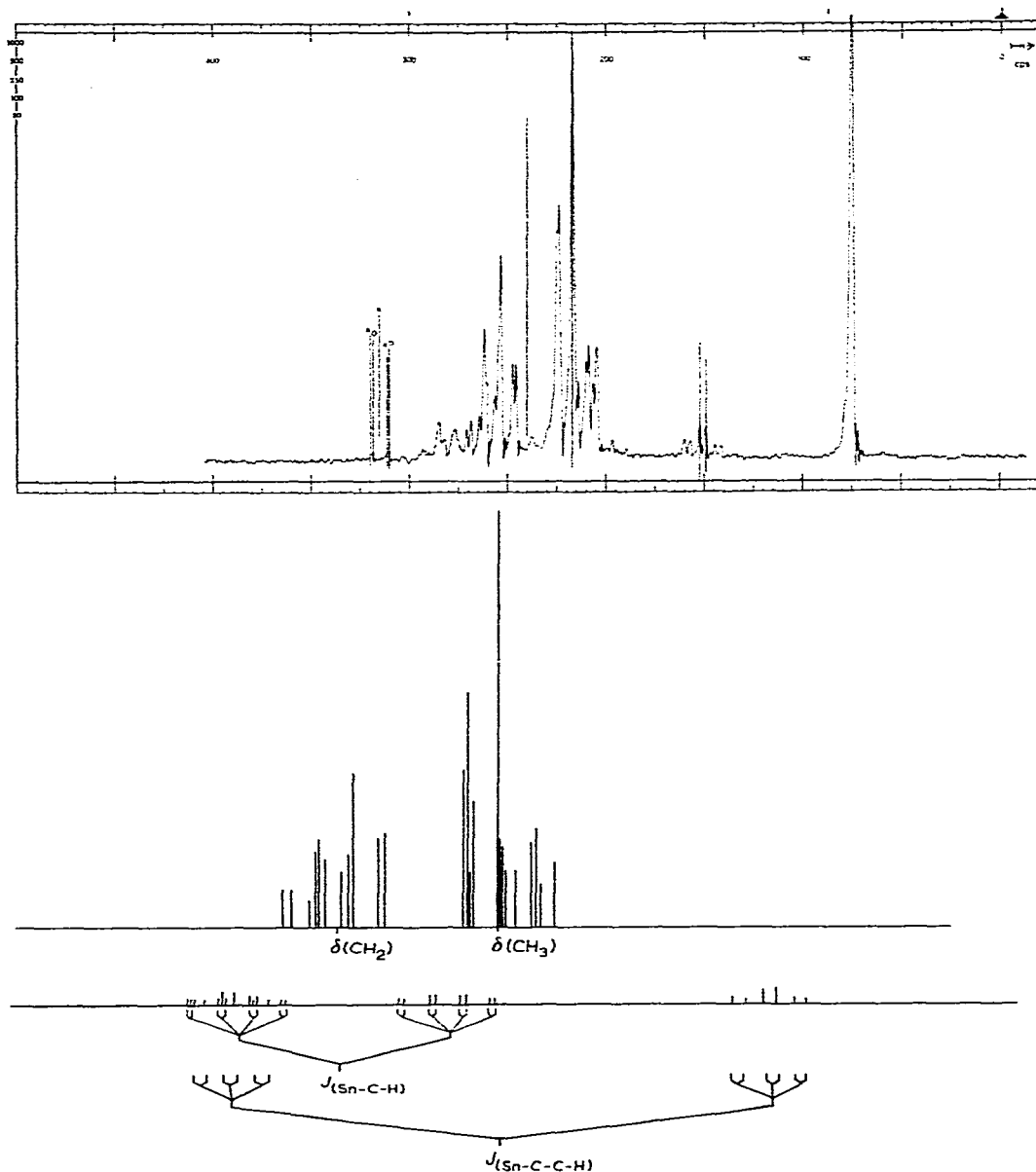


Fig. 2. Gemessenes und theoretisches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Et_2SnBr_2 , bei 100 MHz, in $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ bei Raumtemperatur.

Elektronegativitäten verknüpfen^{17,18}. Es zeigte sich jedoch, daß für verschiedene Verbindungsreihen verschiedene Gleichungen nötig waren^{7,12}, und daß in einzelnen Reihen chemische Verschiebung und Substituenten-Elektronegativität einander entgegen laufen^{2,6,8,15,19}. Demnach ist mindestens noch ein weiterer Faktor von Einfluß auf die chemische Verschiebung, der von den Substituenten bewirkt wird und der dem Elektronegativitätseinfluß entgegengerichtet ist. Diesen Einfluß sehen Cavanaugh

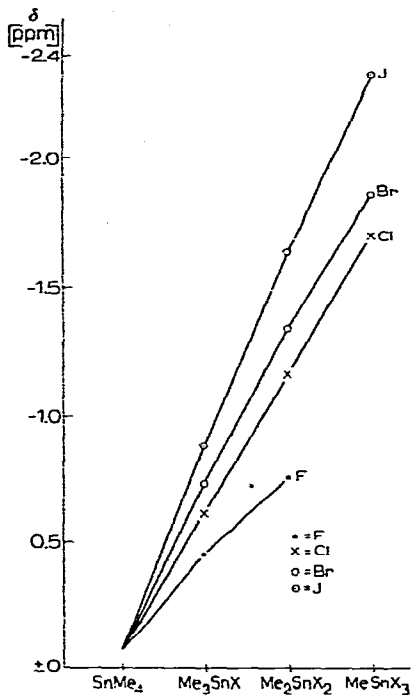


Fig. 3. Chemische Verschiebungen $\delta(\text{CH}_3)$ (in ppm gegen int. TMS) von Methylhalogenstannanen $\text{Me}_{4-n}\text{-SnHal}_n$ für Hal = F, Cl, Br, J; $n = 0-3$.

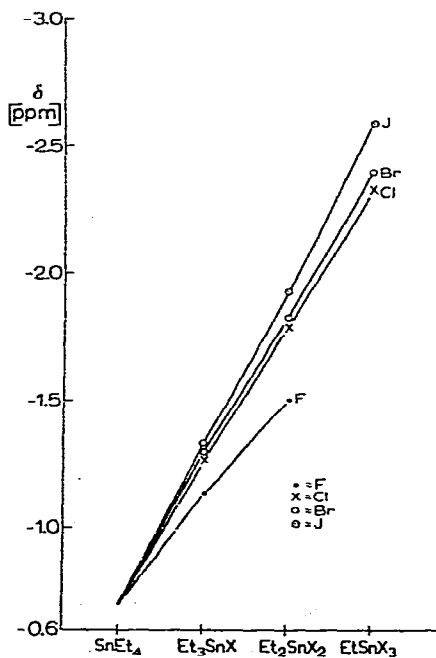


Fig. 4. Chemische Verschiebungen $\delta(\text{CH}_2)$ (in ppm gegen int. TMS) in Äthylhalogenstannanen $\text{Et}_{4-n}\text{-SnHal}_n$ für Hal = F, Cl, Br, J; $n = 0-3$.

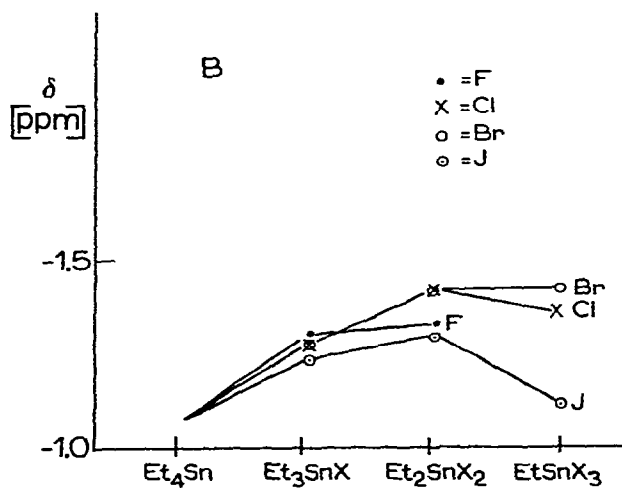
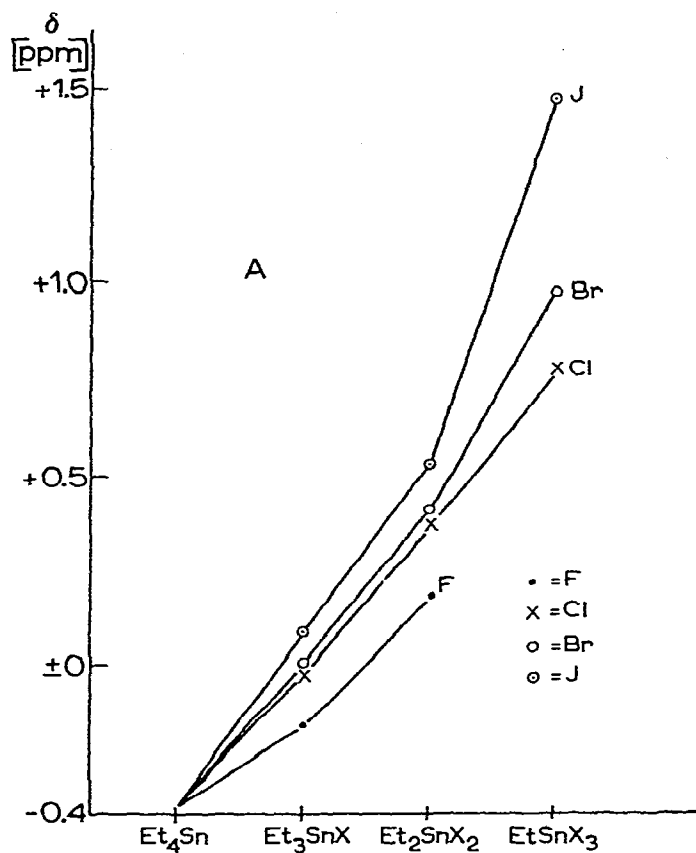


Fig. 5. A. Interne chemische Verschiebung (in ppm) $\Delta\delta(\text{C}_2\text{H}_5) = \delta(\text{CH}_3) - \delta(\text{CH}_2)$. B. Chemische Verschiebung $\delta(\text{CH}_3)$ (in ppm gegen int. TMS) in Äthylhalogenstannanen $\text{Et}_{4-n}\text{SnHal}_n$, für Hal = F, Cl, Br, J; $n = 0-3$.

und Dailey¹⁸ in einer "C-C-Bindungs-Verschiebung", Spiessicke und Schneider¹² in einem Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt. Schäfer, Reynolds und Yonemoto²⁰ nehmen hingegen einen intramolekularen Van der Waals Dispersionseffekt an. Die "C-C-Bindungs-Verschiebung" (in Äthylverbindungen) ermangelt noch einer näheren Definition und der Van der Waals-Effekt wurde in der Arbeit von Mackay und Watt⁹ als sehr klein erkannt. Der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt scheint also den Haupteinfluß auf die Lage der ¹H-NMR-Signale von substituierten Methanen zu haben.

Dieser Effekt, von Spiessicke und Schneider zuerst untersucht¹², entsteht dadurch, daß infolge der Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität in einer Element-Substituent-Bindung entlang dieser Bindung ein Magnetfeld induziert wird, das dem äußeren angelegten Feld entgegengesetzt ist. Dieses Feld, d.h. der Anisotropie-Effekt, ist am stärksten für Substituenten mit vielen Außenelektronen in den Elektronenschalen. Als solche Substituenten kommen besonders die Halogene in Frage, wobei die Wirkung vom Fluor zum Jod hin zunehmend ist. Der Anisotropie-Effekt bewirkt, daß das NMR-Signal des an der Element-Substituent-Bindung beteiligten Elements zu höherem Feld verschoben wird. Betrachtungen an Modellsubstanzen und Berechnungen¹² zeigten, daß die NMR-Signale von Atomen, die über zwei oder mehr Bindungen getrennt sind, nach niederen Feldern verschoben werden, und zwar mit der zunehmenden Entfernung vom Substituenten rasch abnehmend.

In der vorliegenden Arbeit ist der Substituent ein Halogenatom, das Element ist Zinn, die zur Messung gelangenden H-Atome sind durch drei bzw. vier Bindungen vom Substituenten getrennt. Messungen der ¹¹⁹Sn-NMR-Resonanzen²¹ zeigten, daß die Signale von SnCl₄, SnBr₄ und SnJ₄ mit +150, +638 und +1701 ppm gegenüber SnMe₄ verschoben sind; extreme Werte im Vergleich zu anderen Zinnverbindungen und in Übereinstimmung mit den Überlegungen bezüglich des Nachbargruppen-Anisotropie-Effekts. ¹³C-NMR-Daten über das α-C-Atom in Zinnalkylen fehlen bislang. Das nächst entfernte Atom ist das α-H-Atom. Die Messungen zeigen die erwartete Verschiebung zu niedrigerem Feld gegenüber Zinntetraalkyl. Die Größe der Verschiebung beträgt, nach den vorhergehenden Überlegungen nicht überraschend, nurmehr einen Bruchteil derjenigen für ¹¹⁹Sn, maximal -2.25 ppm für das MeSnJ₃.

Das um vier Bindungslängen vom Halogen entfernte β-H-Atom sollte ebenfalls eine Verschiebung zu niedrigerem Feld erfahren, allerdings noch wesentlich kleiner als das α-H-Atom. Die Messungen bestätigten dies, allerdings zeigt die Krümmung der Kurven zu positiven Werten für die Trihalogenide (siehe Fig. 5B), daß sich hier noch ein weiterer Effekt dem Nachbargruppen-Anisotropie-Einfluß überlagert, der aber bisher wegen seiner geringen Größe und mangels weiterer Meßdaten nicht näher untersucht werden kann.

Der induktive Effekt der Halogenatome sollte ebenso wie der Anisotropie-Effekt eine Verschiebung des α-H-NMR-Signals zu niedrigerem Feld bewirken. Die der Elektronegativität entgegenlaufende Reihenfolge der Verschiebungen indessen zeigt, daß der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt den wesentlich größeren Einfluß hat. Eine Abschätzung des induktiven Einflusses läßt sich vornehmen, wenn man diesen Überlegungen die Meßdaten von Verbindungen zugrundelegt, die als Substituenten Atome mit vernachlässigbarem Anisotropieeffekt haben. Als solche kommen nur die Atome der ersten Achterperiode des Periodensystems in Betracht¹². Ihr Einfluß sei

am Beispiel der Methylstannane Me_3SnX mit $\text{X} = \text{Me}, \text{NMe}_2, \text{OMe}$ und F besprochen. Die chemischen Verschiebungen $-0.07, -0.19, -0.36$ und -0.45 ppm für $\text{X} = \text{Me}, \text{NMe}_2^{22}, \text{OMe}^{23}$ und F verlaufen annähernd linear mit der Elektronegativität des Substituenten X . Gegenüber SnMe_4 ergibt sich damit eine Verschiebung von etwa $-0.1, -0.3$ und -0.4 ppm für $\text{X} = \text{NMe}_2, \text{OMe}$ bzw. F .

Unter Zugrundelegung der Elektronegativitäten der anderen Halogene²⁴ sollte demnach die durch den induktiven Effekt des Halogens hervorgerufene chemische Verschiebung gegen SnMe_4 für Me_3SnCl -0.15 ppm, für Me_3SnBr -0.1 ppm und für Me_3SnJ ± 0 ppm betragen. In den Jodstannanen wird die chemische Verschiebung also ausschließlich durch den Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt hervorgerufen, aber auch in den Chlorstannanen überwiegt dieser Effekt noch stark dem induktiven Einfluß. Beide Effekte verlaufen innerhalb der Reihe der Halogenide entgegengesetzt, so daß die Alkylzinnfluoride nur dem induktiven Einfluß unterliegen. Für das CH_2 -Signal der Äthylzinn-Verbindungen gelten vollkommen analoge Überlegungen, wobei die $^1\text{H-NMR-Daten}$ der Äthylzinn-alkoxide²³ und -dimethylamide²⁵ zugrunde zu legen sind.

Ein weiterer Einfluß auf die NMR-Signale könnte durch den Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt des Zinns selbst hervorgerufen werden. Dieser Einfluß müßte in allen Verbindungen gleich stark sein, da sich die Natur der Zinn-Kohlenstoff-Bindung nur unwesentlich ändert. Aussagen über seine Größe lassen sich daher nur im Vergleich mit anderen Elementen der vierten Hauptgruppe gewinnen. Nach Vermessung der Kohlenstoffverbindungen liegen jetzt alle $^1\text{H-NMR-Daten}$ über die Verbindungen Me_3EX mit $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ und $\text{X} = \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ vor (siehe Tabelle 3).

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(\text{CH}_3)$ VON VERBINDUNGEN Me_3EX MIT $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ UND $\text{X} = \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$
 δ in ppm gegen int. TMS.

Verbindung	C	Si	Ge	Sn	Pb
Me_4E	-0.93	± 0.00	-0.15	-0.07	-0.85
$\text{Me}_3\text{E-F}$	-1.33	-0.20	-0.51	-0.45	-1.33
$\text{Me}_3\text{E-Cl}$	-1.61	-0.42	-0.78	-0.61	-1.62
$\text{Me}_3\text{E-Br}$	-1.79	-0.71	-0.87	-0.73	-1.75
$\text{Me}_3\text{E-J}$	-1.95	-0.78	-0.99	-0.88	-1.84

Die Kurven der Fig. 6 entsprechen den Übergängen von Me_3ECH_3 zu Me_3EJ . Deutlich liegen zwei getrennte Kurvengruppen vor, die zu C und Pb einerseits und zu Si, Ge und Sn andererseits gehören. Die stärker negativen chemischen Verschiebungen der Kohlenstoff-Verbindungen lassen sich einleuchtend durch die größere Elektronegativität dieses Elements erklären. Die Elektronegativitäten von Si, Ge, Sn und Pb²⁴ sind etwa gleich, der induktive Effekt dieser Elemente sollte also vergleichbare chemische Verschiebungen $\delta(\text{CH}_3)$ hervorrufen. Das ist für Si, Ge und Sn der Fall und wir schließen daraus, daß der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt dieser Elemente zu vernachlässigen ist. Bestätigt wird diese Annahme durch die

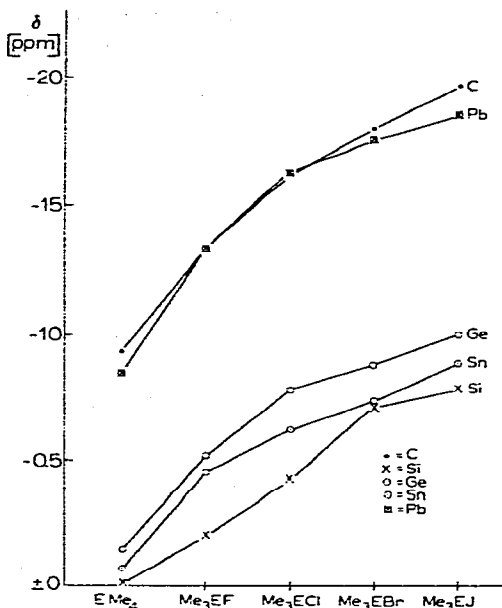


Fig. 6. Chemische Verschiebungen $\delta(\text{CH}_3)$ von Verbindungen Me_3EX ; E = C, Si, Ge, Sn, Pb; X = F, Cl, Br, J.

NMR-Messungen an direkt an diese Elemente gebundenem Wasserstoff in Verbindungen Me_3EH ²⁶ oder Bor in Verbindungen $\text{Me}_3\text{E-B}(\text{NMe}_2)_2$ ²⁷. Sowohl $\delta(\text{E-}^1\text{H})$ als auch $\delta(^{11}\text{B})$ zeigen nur unwesentliche Änderungen beim Übergang vom Silicium zum Zinn. Mackay und Watt⁹ nehmen in Äthylhalogengermanen für das CH_2 -Signal der Äthylgruppe um -0.5 ppm verschiebt. Wir halten diesen Wert für stark überhöht, denn um dem induktiven Effekt des Germaniums gerecht zu werden, müßte man dessen Elektronegativität dann um etwa 0.5 Einheiten erniedrigen. Das Blei dagegen, das 32 Elektronen mehr hat als das Zinn, übt offensichtlich den Nachbargruppen-Anisotropie-Einfluß aus und verschiebt dadurch die NMR-Signale seiner Methylverbindungen zu denen des Kohlenstoffs hin. Analoges gilt für die $\text{E-}^1\text{H}$ -Resonanz im Me_3PbH ²⁶. Hier scheint die angenommene hohe Elektronegativität des Bleis¹¹ eine unzureichende Erklärung zu sein.

Mehrfach wurde bereits die Frage der $d_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkung mit Elementen der vierten Hauptgruppe behandelt^{2,8,15,22,28,29}. Diese Wechselwirkung sollte sich in positiven Verschiebungen der NMR-Signale von Methylverbindungen bemerkbar machen, denn sie erhöht die Elektronendichte am Zentralatom. Bezüglich der Halogenide dieser Elemente erlauben die Daten der Fig. 6 einige Aussagen. Beim vierbindigen Kohlenstoff sind keine π -Bindungen möglich, der Verlauf der Kurve für Kohlenstoff sei also "normal". Die Kurve für Me_3PbX ist dieser sehr ähnlich und auch die Kurven für Zinn und Germanium entsprechen weitgehend diesem Verlauf. Dagegen zeigen die Werte für Me_3SiF und Me_3SiCl deutlich positive Abweichungen. Es liegt demnach nahe, hier einen Einfluß der $d_\pi-p_\pi$ -Bindung zwischen Silicium und Halogen anzunehmen, der, ähnlich der Si-O -Bindung⁸, besonders in der Si-F -Bindung bemerkbar ist. Insgesamt ist jedoch, im Gegensatz zu Messungen bei analogen

Borverbindungen³⁰, dieser Effekt klein im Vergleich zum induktiven und Anisotropie-Effekt.

2. Kopplungskonstanten

Die Größe der Kopplungskonstante wurde häufig als Kriterium für die Art der Bindung herangezogen.

In Fig. 7 sind die Kopplungskonstanten $J(^{119}\text{Sn-CH}_3)$ in Methylstannanen, in Fig. 8 (A und B) die Werte von $J(^{119}\text{Sn-CH}_2)$ und $J(^{119}\text{Sn-CH}_2\text{-CH}_3)$ in Äthylstannanen in Abhängigkeit vom Verbindungstyp aufgezeigt. Die Kopplungen des

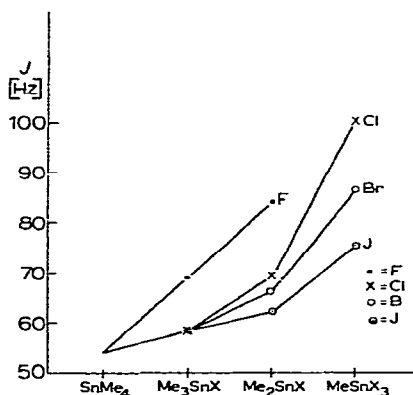
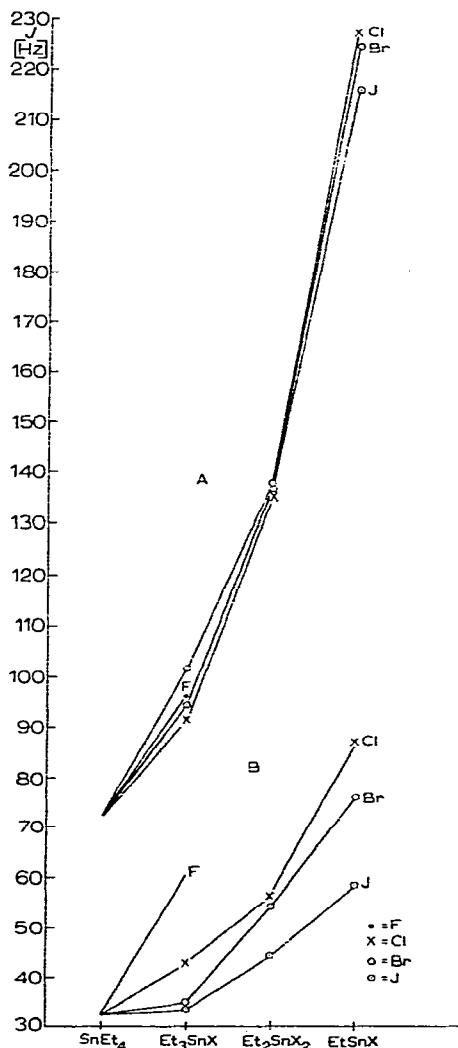


Fig. 7. Kopplungskonstanten $J(^{119}\text{Sn-CH}_3)$ (in Hz) von Methylhalogenstannanen $\text{Me}_{4-n}\text{SnHal}_n$ für Hal = F, Cl, Br, J; $n = 0-3$.

Fig. 8. Kopplungskonstanten (in Hz) in Äthylhalogenstannanen $\text{Et}_{4-n}\text{SnHal}_n$ für $n = 0-3$ und Hal = F, Cl, Br, J. Kurvengruppe A: $J(^{119}\text{Sn-C-CH}_3)$. Kurvengruppe B: $J(^{119}\text{Sn-CH}_2)$.



Zinnisotops ^{117}Sn sind immer um den Faktor 0.96 kleiner; sie zeigen denselben Gang und werden deshalb nicht gesondert diskutiert.

Alle indirekten Zinn-Wasserstoff-Kopplungskonstanten nehmen mit zunehmender Halogensubstitution am Zinn zu. $J(\text{Sn-C-H})$ in Methyl- und Äthylstannanen entsprechen sich etwa, wobei $J(\text{Sn-C-H})$ in den Äthylstannanen um etwa ein Drittel kleiner ist. $J(\text{Sn-C-H})$ nimmt mit steigendem Halogengehalt nicht linear, sondern progressiv zu, d.h. es treten positive Abweichungen von der Additivität auf. $J(\text{Sn-C-H})$ ist immer bei den Fluorstannanen am größten und bei den Jodstannanen am kleinsten, entsprechend der Elektronegativität der Halogene. $J(\text{Sn-C-C-H})$ der Äthylstannane hat wesentlich größere Werte als $J(\text{Sn-C-H})$. Die Kopplungskonstante nimmt auch hier progressiv mit der Zahl der Halogenatome zu, zeigt aber nur unbedeutende Abhängigkeit von der Art des Halogens, eine Erscheinung, die weniger ausgeprägt auch schon bei Amino- und Alkoxy-äthylstannanen auftritt²³.

Die Deutung von Sn-H-Kopplungskonstanten ist noch weitgehend ein Gegenstand der Spekulation, denn es liegen praktisch keine exakten Rechnungen³¹ vor. Anfängliche Annahmen³² gingen von der Analogie zu $^{13}\text{C-H}$ -Kopplungen aus und stellten eine lineare Beziehung zwischen $J(\text{Sn-C-H})$ und s -Charakter in der Sn-C-Bindung her. Abgesehen davon, daß diese Beziehung mathematisch nicht belegt ist, führt sie im Fall der Äthylzinnhalogenide zu absurden Resultaten. So würde sich z.B. im Fall der Äthylzinntrihalogenide in der Sn-C-Bindung 80% s -Charakter errechnen. Diese Beziehung beruht auf der vereinfachenden Annahme, daß nur das Fermi-Kontakt-Glied in der Ramsey-Gleichung³³ die Spin-Spin-Kopplung bewirkt. Selbst dieser Term spricht aber empfindlich auf Variationen der effektiven Kernladungszahl³⁴ oder Verzerrung der Orbitale³⁵ des Zentralatoms an. Außerdem vermag dieser Term nicht die positiven Abweichungen von der linearen Zunahme von $J(\text{Sn-C-H})$ mit steigendem Halogengehalt zu beschreiben, für die empirische Wechselwirkungsparameter³⁶ eingeführt werden müssen. Vom empirischen Standpunkt schließlich ist es bemerkenswert, daß in Me_3SnCl -Addukten die Bildungsenthalpie und $J(\text{Sn-C-H})$ parallel laufen³⁷, ein Effekt, für den wiederum Umhybridisierungen verantwortlich gemacht werden.

Aus der Proportionalität von $J(\text{Sn-C-H})$ und der Sn-C-Valenzschwingungskraftkonstante schlossen Van der Berghe und Van der Kelen⁵, daß die Sn-C-H-Kopplung über den Fermi-Kontakt-Mechanismus verläuft. Das erscheint uns wegen der oben erwähnten Einschränkungen³⁴⁻³⁶ zu stark vereinfacht. Deshalb nehmen wir umgekehrt an, daß zwar für $J(\text{Sn-C-C-H})$ wegen der größeren Sn-H-Entfernung und wegen des relativ regelmäßigen Ganges der Zahlenwerte der Fermi-Kontakt-Term überwiegt. Das ist in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen von Narasimhan und Rogers¹³, die außerdem umgekehrtes Vorzeichen für $J(\text{Sn-C-H})$ und $J(\text{Sn-C-C-H})$ in SnEt_4 fanden. Über Hybridisierungsgrade und s -Anteile läßt sich allerdings wegen der Kompliziertheit der Verhältnisse auch aus $J(\text{Sn-C-C-H})$ nichts aussagen. $J(\text{Sn-C-H})$ hingegen sollte eine Summe von Gliedern sein, die auch den Elektron-Orbital-Term und den Dipol-Dipol-Term³³ enthält, die nur über kurze Entfernungen wirksam sind.

Zu einem ähnlichen Schluß kommt McFarlane³⁸, der Proportionalität von $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ mit $J(^{119}\text{Sn-C-H})$ in Methylstannanen feststellte. Eine genaue Kalkulation muß demnach wahrscheinlich auch diese Terme der Ramsay-Gleichung in Rechnung stellen.

EXPERIMENTELLES

Die tert-Butyl-halogenide wurden nach bekannten Verfahren³⁹⁻⁴¹ aus tert-Butanol und konz. Halogenwasserstoffsäure dargestellt und anhand ihres Siedepunkts und ihrer $^1\text{H-NMR-Spektren}$ identifiziert.

Die Alkylzinnverbindungen wurden zum größten Teil nach bewährten Vorschriften^{42,43} gewonnen; abweichend von der angegebenen Literatur wurden die Äthylzinnjodide dargestellt: Ausgehend vom Tetraäthylzinn konnte durch Abspaltung von Äthyljodid mit der stöchiometrischen Menge Jod (ohne Lösungsmittel) Triäthylzinnjodid (Sdp. $94^\circ/7\text{ mm}$) in guter Ausbeute gewonnen werden, analog wurde aus Triäthylzinnjodid und Umsetzung mit Jod das Diäthylzinndijodid (Schmp. $42-44^\circ$) bzw. aus Diäthylzinndijodid und Jod das Äthylzintrijodid (Sdp. $121^\circ/1\text{ mm}$) hergestellt. Das bei der Reaktion gebildete Äthyljodid wurde dabei laufend durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die entstandenen Äthylzinnjodide wurden anschließend durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Die Darstellung der Alkylzinnfluoride erfolgte nach einer Vorschrift von Krause⁴⁴ durch Schütteln einer alkoholischen Lösung des Alkylzinnchlorids bzw. -bromids mit wässriger Kaliumfluorid-Lösung. In exothermer Reaktion fallen dabei die entsprechenden Alkylzinnfluoride als polykristalline, farblose Pulver aus, die aus absol. Methanol umkristallisiert werden. Ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist sehr gering.

DANK

Wir danken der Carl-Duisberg-Gesellschaft für ein Auslandsstipendium (für J. Lorberth) an der University of Sussex, Brighton, England. Mr. R. SUFFOLK gilt unsere Anerkennung für die sorgfältige Aufnahme der $100\text{ MHz-}^1\text{H-NMR-Spektren}$.

Für die übrigen Messungen stand uns ein VARIAN A60 A-Protonenresonanzspektrometer zur Verfügung, für dessen Beschaffung wir der Fraunhofergesellschaft e.V. zu Dank verpflichtet sind.

ZUSAMMENFASSUNG

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der Methyl- und Äthylhalogenstannane werden mitgeteilt, analysiert und vergleichend mit denen anderer Alkyl-Verbindungen der IV. Hauptgruppe des Periodensystems diskutiert. Der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt wird als der entscheidende Einfluß auf die Lage des $^1\text{H-NMR-Signals}$ in Alkylhalogenstannanen erkannt. Dem induktiven Effekt der Halogene hingegen kommt geringere Bedeutung zu.

Die Zinn-Proton-Kopplungskonstanten lassen sich nicht einfach mit dem s-Charakter in der Zinn-Kohlenstoffbindung verknüpfen, da über den Fermi-Kontakt-Term hinaus auch die anderen Glieder der Ramsay-Gleichung von Bedeutung sind.

SUMMARY

^1H -NMR-spectra of methyl- and ethylhalostannanes are reported, analyzed and discussed in comparison with those reported of other alkyl compounds of the main Group IV elements. The neighbour-anisotropy effect is recognized as the dominating influence on the relative position of signals in the ^1H -NMR-spectra of alkylhalostannanes. The inductive effect of the halides however is of minor importance.

Tin-proton coupling constants are not easily correlated with *s*-character in tin-carbon bonds; the other terms of the Ramsey equation are to be as thoroughly considered as the Fermi contact term.

LITERATUR

- 1 M. P. BROWN UND D. E. WEBSTER, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 698.
 - 2 H. SCHMIDBAUR, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2336.
 - 3 E. SCHNELL UND E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6 (1958) 303.
 - 4 K. MOEDRITZER, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 282.
 - 5 E. V. VAN DEN BERGHE UND G. P. VAN DER KELEN, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 515.
 - 6 H. P. FRITZ UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 297.
 - 7 P. T. NARASIMHAN UND M. T. ROGERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5983.
 - 8 H. SCHMIDBAUR UND F. SCHINDLER, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 466.
 - 9 K. M. MACKAY UND R. WATT, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 336.
 - 10 L. VERDONCK UND G. P. VAN DER KELEN, *Z. Elektrochem.*, 69 (1965) 478.
 - 11 A. L. ALLRED UND E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 269.
 - 12 H. SPIESECKE UND W. G. SCHNEIDER, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 722, 731.
 - 13 P. T. NARASIMHAN UND M. T. ROGERS, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1049.
 - 14 E. B. BAKER, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 960.
 - 15 H. SCHMIDBAUR UND I. RUIDISCH, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 599.
 - 16 P. L. CORIO, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 363.
 - 17 B. P. DAILY UND J. N. SHOOLERY, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3977.
 - 18 J. R. CAVANAUGH UND B. P. DAILEY, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1099.
 - 19 O. YAMAMOTO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36 (1963) 1463.
 - 20 T. SCHÄFER, W. P. REYNOLDS UND T. YONEMOTO, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 2969.
 - 21 J. J. BURKE UND P. C. LAUTERBUR, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 326.
 - 22 J. LORBERTH UND M. R. KULA, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 520.
 - 23 J. LORBERTH UND M. R. KULA, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3444.
 - 24 M. L. HUGGINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4123.
 - 25 J. LORBERTH, unveröffentlicht.
 - 26 H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1639.
 - 27 H. VAHRENKAMP, Dissertation, Univ. München, 1967.
 - 28 E. A. EBSWORTH UND S. G. FRANKISS, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3516.
 - 29 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1069.
 - 30 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, in Vorbereitung.
 - 31 C. JUAN UND H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 17 (1962) 2198.
 - 32 J. R. HOLMES UND H. D. KAESZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3903.
 - 33 N. F. RAMSAY, *Phys. Rev.*, 91 (1953) 303.
 - 34 G. W. SMITH, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 2031.
 - 35 D. P. CRAIG UND C. ZAULI, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 609.
 - 36 T. VLADIMIROFF UND E. R. MALINOWSKI, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 440.
 - 37 T. F. BOLLES UND R. S. DRAGO, *J. Am. Chem. Soc.*, (1966) 5730.
 - 38 W. MCFARLANE, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 528.
 - 39 J. L. JONES UND R. A. OGG JR., *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 1943.
 - 40 K. A. COOPER UND E. D. HUGHES, *J. Chem. Soc.*, (1937) 1183.
 - 41 A. V. GROSSE, R. C. WACKHER UND C. B. LINN, *J. Phys. Chem.*, 44 (1940) 275.
 - 42 R. K. INGHAM, S. D. ROSENBERG UND H. GILMAN, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 459.
 - 43 W. P. NEUMANN, *Die organische Chemie des Zinns*, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1967.
 - 44 E. KRAUSE, *Ber.*, 51 (1918) 1447.
- J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 111–124