

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON ALKYLSTANNOSILOXANEN

HUBERT SCHMIDBAUR UND HERMANN HUSSEK

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 25. Juni 1963)

Alkylsiloxane und Alkylstannoxane sind zwei lange bekannte und gut untersuchte Klassen von Organometalloxanen, deren monomere und vor allem polymere Vertreter heute auch bereits praktisch viel verwendet werden¹⁻³. Es wurde deshalb seit einigen Jahren versucht, Verbindungen zu synthetisieren, die unter dem Nomenklaturbegriff Organostannosiloxane zusammengefasst werden und die definitionsgemäss die Struktureinheiten beider Verbindungstypen in sich vereinigen. Die bisher dieser Problemstellung gewidmeten Arbeiten hatten vor allem das Ziel, die Eigenschaften von Siloxan- und Stannoxanpolymeren durch den Einbau von Organozinn- bzw. Organosiliciumstruktureinheiten günstig zu beeinflussen oder einem bestimmten Verwendungszweck anzupassen⁴⁻⁸, jedoch wurden die diesbezüglichen Erwartungen im allgemeinen nicht erfüllt¹⁻³. Eine systematische Untersuchung der spezifischen Eigenschaften und typischen Reaktionen von Verbindungen mit Si-O-Sn-Gruppierung erschien deshalb wünschenswert und zu diesem Zweck war die Darstellung einfacher und übersichtlich gebauter Modellspezies von besonderer Bedeutung. Eine Reihe von Arbeiten aus jüngster Zeit haben dem teilweise Rechnung getragen⁹⁻¹² und die bisher recht spärlichen Literaturangaben zu diesem Thema¹³⁻¹⁶ um wichtige neue Gesichtspunkte bereichert.

In Fortführung unserer Untersuchungen an Heterosiloxanen^{17, 18} beschreibt die vorliegende Arbeit die Synthese der einfachsten Grundglieder der homologen Reihen der Alkylstannosiloxane und ihre typischen Eigenschaften. Die IR- und NMR-spektren dieser Verbindungen werden zugeordnet und diskutiert.

DARSTELLUNG

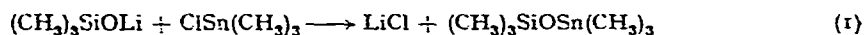
Das schon zur Synthese einer Reihe anderer Heterosiloxane mit Erfolg angewendete Reaktionsprinzip der Umsetzung von äquivalenten Mengen eines Alkalialkylsilanolates mit einem Alkylmetallhalogenid^{17, 18} erwies sich auch zur Darstellung von Alkylstannosiloxanen als allgemein anwendbar. Die einfachsten Vertreter dieser Verbindungsklasse, die durch die grösstenteils erfolglos erprobten Methoden der Kohydrolyse und der Umesterung nicht zugänglich waren, lassen sich auf diese Weise einfach und in guten Ausbeuten und hoher Reinheit erhalten.

Die mögliche Einschränkung der Anwendbarkeit dieser Methode im Falle von nicht oder nur schwer zugänglichen Alkylsilanolaten, so vor allem der Silandiole und -triole, kann neuerdings vielfach durch eine Umkehrung des Synthesepinzips unter

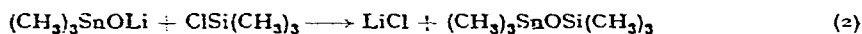
Verwendung der jetzt leicht zugänglichen Alkalitrialkylstannolate¹⁹ mit Alkylhalogen-silanen umgangen werden. Schliesslich können in manchen Fällen die Alkalisilanolate auch durch entsprechende Pseudoalkaliverbindungen, wie etwa Tetraalkylstibonium-trialkylsilanolate²⁰ ersetzt werden.

Hexaalkylstannosiloxane

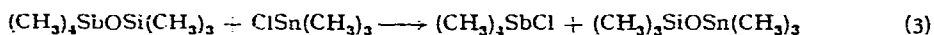
Wir haben am Hexamethylstannosiloxan (I) der Formel $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSn}(\text{CH}_3)_3$ sämtliche angeführten Darstellungsverfahren erprobt und die Verbindung in allen Fällen in hohen Ausbeuten erhalten. (I) entsteht demnach durch Umsetzung von Lithiumtrimethylsilanolat mit Trimethylchlorstannan:



oder aber von Lithiumtrimethylstannolat und Trimethylchlorsilan:

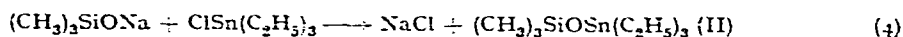


sowie schliesslich von Heptamethylstibiosiloxan mit Trimethylchlorstannan nach der Gleichung:

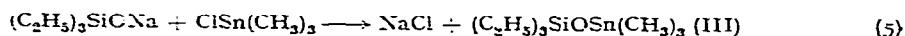


Entsprechend der Empfindlichkeit der Ausgangsmaterialien und des Produkts müssen dazu jedoch alle verwendeten Lösungsmittel und Geräte scharf getrocknet und alle Operationen unter Ausschluss von Feuchtigkeit ausgeführt werden.

Auf die beschriebene Weise lassen sich auch die nächst-höheren Homologen des (I) darstellen. So entsteht *Si*-trimethyl-*Sn*-triäthylstannosiloxan (II)¹² aus Natrium-trimethylsilanolat und Triäthylchlorstannan nach Gl. (4):



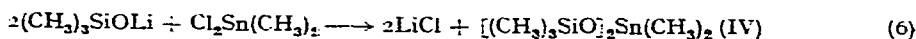
Ein Strukturisomeres des (II), das *Si*-triäthyl-*Sn*-trimethylstannosiloxan (III) ist umgekehrt aus Natriumtriäthylsilanolat und Trimethylchlorstannan zugänglich:



Die Darstellung eines solchen Isomerenpaares war für die spektroskopischen Untersuchungen von Bedeutung (s.u.).

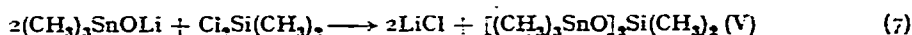
Oktamethylstannosiloxane

Durch die Umsetzung von 2 Mol Lithiumtrimethylsilanolat mit 1 Mol Dimethyldichlorstannan wird glatt und quantitativ ein Oktamethylstannodisiloxan (IV) erhalten nach:



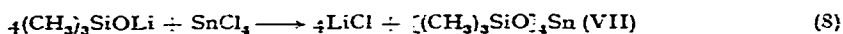
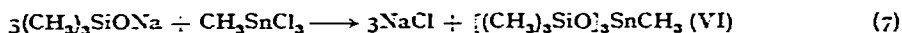
(IV), das einfachste Stannodisiloxan, anfänglich für instabil und nicht existent gehalten⁹, erwies sich als eine ebenso leicht zugängliche wie auch beachtlich stabile Verbindung.

Das analoge einfachste Distannosiloxan (V) konnten wir auf umgekehrte Weise aus 2 Mol Lithiumtrimethylstannolat und 1 Mol Dimethyldichlorsilan darstellen:



(IV) und (V) waren als erste monomere Vertreter von Stannosiloxanen mit Si–O–Sn–O–Si- bzw. Sn–O–Si–O–Sn-Brücke hinsichtlich ihrer Eigenschaften von Interesse, denn in ihnen ist die in den vorher dargestellten Verbindungen enthaltene isolierte Si–O–Sn-Brücke folgerichtig nach beiden Seiten hin erweitert und stellt eine Übergangsstufe in Richtung auf das Extrem der Polymeren dar.

Tris(trimethylsiloxy)methylstannan und *Tetrakis(trimethylsiloxy)stannan* sind die alleinigen Produkte der Reaktionen von 3 bzw. 4 Mol eines Alkalitrimethylsilanolates mit 1 Mol Methyltrichlorstannan bzw. Zinntetrachlorid nach den Gleichungen (7) und (8):



Die Verbindung (VII), die auf diese Weise schon früher dargestellt worden ist¹³, aber nur unvollständig beschrieben worden war, haben wir nochmals hergestellt und vergleichend untersucht.

TABELLE I
SCHMELZPUNKTE, SIEDEPUNKTE UND ANALYSEWERTE DER ALKYLSTANNO-SILOXANE
(Z. = Zersetzung)

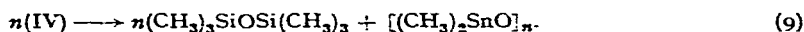
Nr.	Formel	Schmp. °C	Sdp. °C/mm	Analysen			
				% C		% H	
				gef.	ber.	gef.	ber.
(I)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSn}(\text{CH}_3)_3$	-59	141/720 38/11	28.67	28.55	7.18	7.12
(II)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	52/1	36.39	36.65	8.07	8.51
(III)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSn}(\text{CH}_3)_3$	—	49/1	36.40	36.65	8.22	8.15
(IV)	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$	48	160/720 Z. 75/11	28.38	29.36	7.08	7.13
(V)	$[(\text{CH}_3)_3\text{SnO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	—	77/1	22.71	23.02	5.56	5.76
(VI)	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{SnCH}_3$	34	155/720 Z. 49/1	NMR-intens. verh. 9:1			
(VII)	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Sn}$	64	60/1 (Subl.)	1 NMR-signal.			

EIGENSCHAFTEN

Die untersuchten Alkylstannosiloxane sind farblose, grösstenteils unangenehm riechende und stark toxische Verbindungen, deren Handhabung deshalb mit angemessenen Vorsichtsmassnahmen erfolgen musste. Bei Normalbedingungen stellen sie, mit Ausnahme von (IV), (VI) und (VII) leicht bewegliche Flüssigkeiten dar, die erst bei tiefen Temperaturen kristallisieren. (IV), (VI) und (VII) sind tiefschmelzende, gut kristallisierende Festkörper. Alle Stannosiloxane sind überraschend leicht flüchtig und

zeigen niedrige Siedepunkte, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Der durch diese hohe Flüchtigkeit sehr wahrscheinlich gemachte monomere Bau der Verbindungen wird durch einige Molgewichtsbestimmungen (kryoskopisch in Benzol), sowie durch IR- und NMR-spektren bestätigt. Dieser Befund steht in bemerkenswertem Gegensatz zu den Ergebnissen an Siloxy-distannoxanen mit Sn-O-Sn-Brücken, die unter Ausbildung von $\text{Sn} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Sn}$ -vierringsystemen dimerisieren^{11,12}, und gibt einen wichtigen Hinweis auf die charakteristischen Unterschiede in den Bindungssystemen Sn-O-Sn und Sn-O-Si.

Alkylstannosiloxane zeigen zwar beachtliche thermische Stabilität, jedoch erreichen sie nicht die der reinen Alkylsiloxane oder auch -stannoxane. Während die Hexalkylstannosiloxane immerhin noch Temperaturen bis gegen 200° standhalten, zerfallen die nur etwas länger-kettigen Verbindungen (IV) und (V) schon oberhalb 150°, so etwa bei den Bedingungen der Normaldruckdestillation, allmählich unter Disproportionierung in die entsprechenden Siloxane und Stannoxane, z. B.:



Fassbare Zwischenstufen dieses Zerfalls sind relativ kurze Dimethylstannoxanketten, die an den Enden noch Siloxygruppen tragen: $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SnO}]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$. Letztere können IR- und NMR-spektroskopisch leicht nachgewiesen werden. Auf ähnliche Weise unterliegt auch die verzweigt-kettige Verbindung (VI) unter Siloxanabspaltung der thermischen Zersetzung, wobei verzweigte Methylstannoxanpolymere entstehen, die ebenfalls noch Trimethylsiloxyendgruppen tragen. (VII) dagegen ist merklich stabiler als (I), (IV) und (VI) und noch bei Normaldruck unverändert destillierbar²¹.

Stannosiloxane unterscheiden sich von Siloxanen und Stannoxanen aber auch in ihren chemischen Eigenschaften. Diese werden vor allem gekennzeichnet durch eine auffallend hohe Reaktivität gegenüber elektrophilen und nukleophilen Agentien. Während z. B. Hexamethyldisiloxan solvolytisch nur unter relativ drastischen Bedingungen gespalten wird, unterliegt (I) sehr rasch der Reaktion mit Wasser, Alkoholen, Aminen, Merkaptanen usw., aber auch mit Lewis-säuren wie BCl_3 , AlCl_3 und SO_3 , und gleicht darin weit mehr dem (noch reaktionsfähigeren) Hexamethyldistannoxan²².

Offensichtlich also wird das chemische Verhalten der Verbindungen weitgehend von der hohen Reaktivität der Sn-O-Bindung beherrscht, die im Vergleich mit der Si-O-Bindung durch ihre höhere Polarität und ihre weit geringeren π -Bindungsanteile heterolytisch wesentlich leichter spaltbar ist. Die im Vergleich mit dem Siliciumatom weit grössere Bereitschaft des Zinnatoms zur Erweiterung der Koordinationszahl im Übergangs- bzw. Zwischenzustand der Reaktion ist ein weiterer Grund für die beobachtete hohe Empfindlichkeit der Sn-O-Si-Brücken. Die Stannosiloxane mit länger- oder verzweigt-kettigen Alkylresten an Sn oder Si (z. B. II und III) werden, wohl aus sterischen Gründen, erwartungsgemäss zunehmend unempfindlicher.

IR-SPEKTREN

In der Tabelle 2 sind die einzelnen Banden der IR-spektren der Verbindungen (I)-(VII) zusammengestellt und zugeordnet. Dabei zeigen einige Zahlenwerte zwar geringe gesetzmässige Abstufungen vergleichbarer Frequenzen, jedoch ist die grössere Zahl

von Schwingungen für alle Verbindungen überraschend konstant und von den Strukturveränderungen in anderen Teilen der Moleküle weitgehend unabhängig. Das gilt erwartungsgemäss besonders für die Valenz- und Deformationsschwingungen der CH_3 - und C_2H_5 -gruppen an gleichen Metallatomen (Si oder Sn), daneben aber sogar auch für die besonders intensive und für Stannosiloxane charakteristische Si-O-Sn-Valenzschwingung ν_{as} Si-O-Sn bei $10.20 \pm 0.05 \mu$.

Die relative Lage dieser Bande zu den entsprechenden Banden bei Disiloxanen, Germanosiloxanen und Plumbosiloxanen¹⁶ zeigt prinzipiell den zu erwartenden Massenzunahme-effekt des Atoms X in der Brücke Si-O-X in einer raschen Zunahme der Wellenlänge in der Reihenfolge $\text{Si} \ll \text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}$. (Die später an den NMR-spektren erläuterten Bindungsvorstellungen entsprechen auch den gefundenen IR-frequenzwerten qualitativ am besten.)

TABELLE 2
IR-SPEKTREN DER ALKYLSTANNOSILOXANE
Alle Angaben in $[\text{cm}^{-1}]$, für den flüssigen Zustand der reinen Verbindungen.

(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	Zuordnung
2949	2891	2898	2925	2958	2967	2923	$\nu_{as}\text{CH}_3$
2923	2881	2826	2941	2923	2923	2857	$\nu_s\text{CH}_2/\nu_s\text{CH}_2$
—	1479-1351	1470-1351	—	—	—	—	δCH_2
1453	—	—	1438	1438	1438	1449	$\delta_{as}\text{CH}_3$
1404	—	—	1404	1408	1406	1402	$\delta_{ar}\text{CH}_3$
1250	1237	—	1250	1250	1265	1265	$\delta_s\text{CH}_2(\text{Si})$
1207	—	1193	1199	1201	?	—	$\delta_s\text{CH}_3(\text{Sn})$
1197	—	1187	—	1193	—	—	$\delta_s\text{CH}_3(\text{Sn})$
—	1181	1230	—	—	—	—	$\delta_s\text{C}_2\text{H}_5$
—	1020	1020	—	—	—	—	$\nu\text{C}-\text{C}$
—	952	952	—	—	—	—	$\nu\text{C}-\text{C}$
980	980	985	978	980	985	982	$\nu_{as}\text{SiOSn}$
—	—	—	952	952	1070	938	$\nu_{ar}\text{SiOSn}$
—	—	—	909	—	—	—	$\nu_{as}\text{SiOSn}$
834	833	—	833	855	840	840	$\rho\text{CH}_3\text{Si}$
749	745	—	750	819	753	751	$\rho\text{CH}_2\text{Si}$
770	—	769	784	763	790	—	$\rho\text{CH}_2\text{Sn}$
—	—	—	757	720	769	—	$\rho\text{CH}_3\text{Sn}$
676	—	—	680	673	683	680	$\nu_{as}\text{CH}_3\text{Si}$
—	671 (Sn)	735 (Si)	—	—	—	—	$\rho\text{C}_2\text{H}_5$
—	—	—	884	719	—	—	?

In ähnlicher Weise nehmen schliesslich die $\rho\text{-CH}_3\text{Si}$ und $\rho\text{-C}_2\text{H}_5\text{Si}$ -banden in der Reihe dieser Schwingungen in Abhängigkeit vom Metallatom X die zu erwartenden Plätze zwischen Germanium und Blei ein²².

Das etwaige Auftreten verbrückter dimerer Strukturen für (I)–(VI) hätte sich in den IR-spektren bemerkbar machen müssen und ist, nachdem dies nicht der Fall war, sicher auszuschliessen. Für (VII) ist eine solche Aussage nicht absolut sicher zu geben, da eine völlige Lösung des recht komplizierten Bandenzuges zwischen 9 und 11 μ nicht möglich war. (Die Verbindung zeigte jedoch im NMR-spektrum nur ein scharfes Protonensignal und machte damit eine Oligomerie ebenfalls recht unwahrscheinlich.)

In allen Fällen dienten die IR-spektren auch zur Identifizierung der einzelnen neuen Verbindungen und bestätigten deren Zusammensetzung und Reinheit.

NMR-SPEKTREN

Die graduellen Änderungen der Bindungsverhältnisse in Siloxanen, Stannoxanen und Stannosiloxanen lassen sich an den NMR-spektren dieser Verbindungen besonders gut verfolgen und interpretieren. Die einzelnen Werte der chemischen Verschiebung der Protonensignale und die Kopplungskonstanten für die Spin-Spin-wechselwirkungen $H-^{13}C$, $H-C-^{117}Sn$, $H-C-^{119}Sn$ der Verbindungen (I)–(VII) sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Dort sind zusätzlich die Konstanten wichtiger Vergleichssubstanzen mit aufgeführt, die wir, obwohl sie vereinzelt schon bekannt waren^{24–30}, unter vergleichbaren Bedingungen nachgemessen oder ergänzt haben.

Die aufgeführten Daten beweisen primär durch die Zahl der vorhandenen Signale und deren relatives Flächenverhältnis wie die IR-spektren eindeutig die Zusammensetzung der einzelnen Stannosiloxane. Das Auftreten von symmetrisch zum Hauptsignal angeordneten Satellitenlinien—entstanden durch Spin-Spin-kopplung der Protonen mit den Isotopen ^{117}Sn und ^{119}Sn —ermöglicht eine einfache und sichere Zuordnung solcher Signale zu den Alkylzinngruppierungen. Demgegenüber sind die Signale der Alkylsilanreste bei normaler Auflösung reine Singulettsignale, deren Seitenlinien—hier entstanden durch die Wechselwirkung von Protonen mit dem Isotop ^{29}Si —wegen der weit geringeren Häufigkeit des ^{29}Si und der um den Faktor 10 kleineren Kopplungskonstante erst bei hoher Auflösung sichtbar werden. Diese J -werte blieben deshalb hier vorerst, mit Ausnahme von Verbindung (I), unberücksichtigt.

TABELLE 3

NMR-DATEN DER METHYLSTANNOSILOXANE UND EINIGER VERGLEICHSSUBSTANZEN
Alle Werte in Hz bei 60 MHz gegen TMS.

Nr.	Formel	Sn				Si		
		δ	J			δ	J	
			$H^{13}C$	$H^{117}Sn$	$H^{119}Sn$		$H^{13}C$	$H^{29}Si$
	$(CH_3)_4Sn^{27,29}$	—	—	—	—	—	—	
	$(CH_3)_3SnOSn(CH_3)_3$	-14.2	128.8	53.5	56.0	—	—	
	$(CH_3)_4Si$	—	—	—	—	0.0	118.5	
	$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	—	—	—	—	-3.5	118.0	
							6.78	
							6.86	
(I)	$(CH_3)_3SnOSi(CH_3)_3$	-20.5	128.5	54.9	57.4	+2.5	116.8	
(IV)	$[(CH_3)_3SiO]_2Sn(CH_3)_2$	-33.5	—	68.0	71.4	-1.2	117.0	
(V)	$[(CH_3)_3SnO]_2Si(CH_3)_2$	-22.7	—	57.6	60.0	+7.0	—	
(VI)	$[(CH_3)_3SiO]_3SnCH_3$	-39.0	—	—	—	-3.6	—	
(VII)	$[(CH_3)_3SiO]_4Sn$	—	—	—	—	-8.5	118.2	

Die Protonenresonanzen sowohl der Alkylzinn- wie auch der Alkylsilanreste sind in gleicher Weise von gut feststellbaren, aus der $H-^{13}C$ -wechselwirkung stammenden Seitenlinien begleitet, deren stark verschiedene Kopplungskonstanten in den meisten Fällen gemessen wurden.

Die NMR-spektren der *Methyl*-verbindungen lassen sich unter Berücksichtigung dieser Kopplungsvorgänge vollständig zuordnen und diskutieren. Es zeigt sich dabei, dass die Signale der Trimethylsilylreste in (I), (II) und (IV) gegenüber denen im Hexamethyldisiloxan merklich nach höheren Feldern verschoben sind (der Wert für (VI)

bleibt fast konstant], und auch die Chem. Verschiebung der Dimethylsilylgruppe des (V) ist im Vergleich mit der analogen Gruppierung im Oktamethyltrisiloxan gleichsinnig verändert [$\delta_{\text{Me}_2\text{Si}} = -1.0$ Hz in $(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$].

Gleichzeitig aber erweisen sich die zugehörigen Konstanten $J(\text{H}-^{13}\text{C})$ dieser Reste gegenüber denen der Vergleichssubstanzen als verkleinert und kürzlich haben wir nun gezeigt, dass dies auch für den Wert von $J(\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$ in (I) der Fall ist (Tabelle 3).

Umgekehrt sind die Signale der Trimethylzinnreste in (I), (III) und (V) gegenüber dem des Hexamethyldistannoxans stark nach niedrigeren Feldern verschoben und $J(\text{H}-^{13}\text{C})$, $J(\text{H}-\text{C}-^{117,119}\text{Sn})$ erscheinen hier merklich vergrössert, bzw. nahezu unverändert [$J(\text{H}-^{13}\text{C})$].

Die NMR-daten der Verbindungen (I), (IV), (V) und (VI) lassen sich zusammenfassend am besten dadurch interpretieren, dass innerhalb der Si-O-Sn-Brücke in Stannosiloxanen die Sn-O-Bindungen gegenüber denen in Stannoxanen stärkere Polarität im Sinne von $\overset{\ominus}{\text{Si}} \rightarrow \overset{\oplus}{\text{O}}-\text{Sn}$ aufweisen. Eine solche Polarisierung der Sn-O-Bindung, hervorgerufen durch den grossen π -Elektronenbedarf der Si-O-Bindung ($d_{\pi}p_{\pi}$), führt dabei erwartungsgemäss zu einer Rehybridisierung der Restvalenzen des Zinnatoms und sogar der Kohlenstoffatome^{27,29,31-35}. Die gefundenen Änderungen der Kopplungskonstanten zeigen deutlich eine Zunahme des s-Charakters der beteiligten Sn-C- und C-H-Valenzen ($sp^3 \rightarrow sp^2$). Andererseits weisen die positiven chemischen Verschiebungen der Methylsilyl-Signale und die Abnahme der zugehörigen Kopplungskonstanten auf eine Abnahme der Polarität der Si-O-Bindung durch die Ausbildung höherer π -Bindungsanteile und auf eine Rehybridisierung der Si- und C-Atome in Richtung auf höhere p-Anteile hin. Insgesamt besitzen Stannosiloxane demnach den Charakter von Stannyl-silanolaten, nicht aber von Silyl-stannolaten, wie das etwa aus einer Elektronegativitätsbeziehung $\text{Si} < \text{Sn}$ ableitbar wäre^{36,37}. Es ist im Gegenteil für Sn gegenüber Si eine geringere Elektronegativität anzunehmen, wie das auch aus klassischen Überlegungen hergeleitet wurde³⁸.

Eine Interpretation der Spektren der Äthylstannosiloxane hinsichtlich des komplex gebauten "Äthyl-teils" führte zu den gleichen Ergebnissen, nachdem eine vollständige Zuordnung der einzelnen Linien erreicht werden konnte.

Das Multiplett des (III) (Fig. 1) ist ebenso wie das des Tetraäthylsilans und Hexäthylidisiloxans als ein A_3B_2 -Problem mit einem hohen Wert für $J/\Delta\delta$ zu charakterisieren. Eine genaue Zuordnung dieser Multipletts in (III), $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ konnte auf dem Weg über die Feststellung der internen Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ nach dem Verfahren von Narasimhan und Rogers²⁵ und anschließende Computerberechnungen mittels des erhaltenen Wertes für $\Delta\delta$ und der angenommenen Kopplungskonstante $J(\text{HCCH}) = 8.0$ Hz erreicht und gesichert werden (Fig. 1a). Ein vorangehender Vergleich der Spektren mit den von Corio³⁹ für A_3B_2 -Probleme berechneten Zahlenwerten erleichterte eine rasche Auffindung der ungefähren Werte für $\Delta\delta$ und J .

Die so erhaltenen Werte ergaben für $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ eine gute Übereinstimmung, sodass hier also ähnliche Verhältnisse vorliegen wie beim Übergang $(\text{CH}_3)_4\text{Si} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ ^{28,40}. Der Wert $\delta_{\text{C}_2\text{H}_5}$ in (III) dagegen ist, bei abermaliger Konstanz von $\delta_{\text{C}_2\text{H}_5}$, merklich nach höheren Feldern verschoben und entspricht damit gut dem schon besprochenen Übergang $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow$ (I), sodass hier analoge Veränderungen angetroffen werden. Die Ermittlung der Konstanten $J(\text{H}-^{13}\text{C})$ und $J(\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$ war hier nicht möglich.

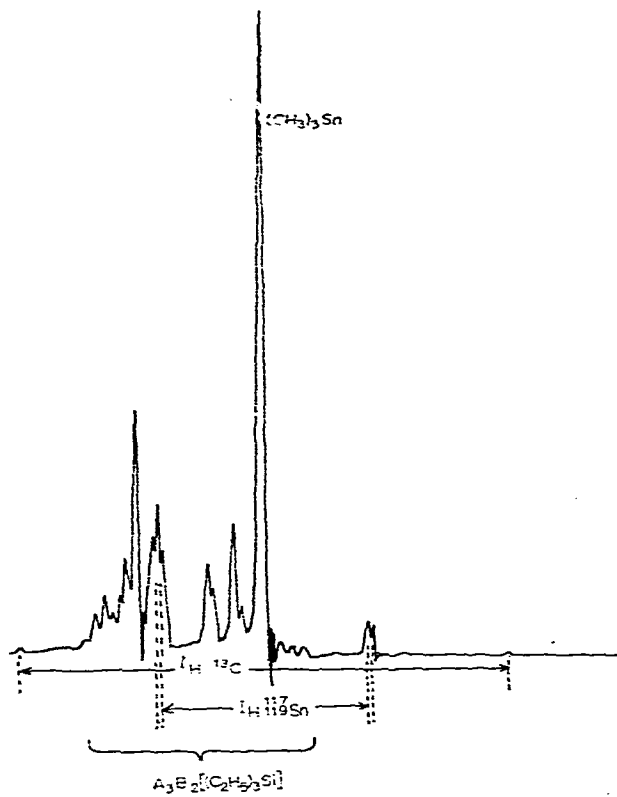


Fig. 1

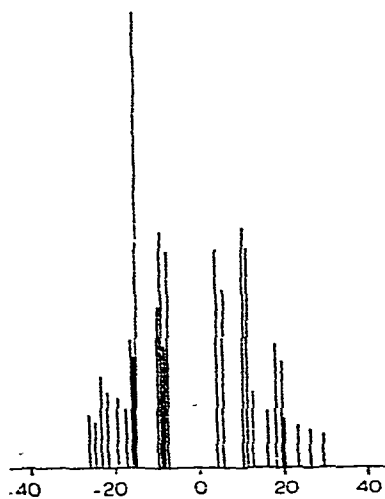


Fig. 1a

TABELLE 4
NMR-DATEN DER ÄTHYLSTANNOSELANE UND EINIGER VERGLEICHSSUBSTANZEN
Alle Daten in Hz bei 60 MHz.

Nr.	Formel	Sn			J			Si				
		δ_{CH_3}	δ_{CH_2}	δ_{CH_3}	HCCH	HCSn	HCSn	J(HCH)	J(HCH)	δ_{CH_3}	δ_{CH_2}	J(HCH)
	$(C_2H_5)_4Sn$	71.0	47.0	8.0	69.2	51.5	24.0	0.333	---	---	---	---
	$(C_2H_5)_4Si$	---	---	---	67.0	49.0	---	---	---	---	---	---
	$(C_2H_5)_3SnOSi(C_2H_5)_3$	---	---	---	---	---	---	---	56.0	30.0	8.0	26.0
(II)	$(C_2H_5)_3SnOSi(CH_3)_3$	74.0	59.8	8.0	85.2	54.0	14.2*	0.564	57.0	32.8	8.0	24.2
		---	---	---	82.0	---	---	---	+	2.0	---	---
(III)	$(CH_3)_3SnOSi(C_2H_5)_3$	24.0	---	---	---	---	---	---	57.2	27.5	8.0	29.7

* Über eine Berechnung für A_3B_3 mit $\delta = 14.4$ vgl. Ref. 42.

Die Äthyllinien des Spektrums von (II) (Fig. 2) und $(C_2H_5)_4Sn$ stellen abermals A_3B_2 -multipletts dar, die aber durch die Anwesenheit von ^{119}Sn und ^{117}Sn zu A_3B_2XY -problemen erweitert sind. Die besonders hohen Werte von $J/\Delta\delta$ gestatteten die Auffindung von $\Delta\delta$ schwieriger, unter Mitberücksichtigung der $HCC^{119,117}Sn$ -kopplungs-satelliten konnten die Spektren jedoch nach den genannten Verfahren ziemlich vollständig zugeordnet werden^{25,30,39}. Eine Computerberechnung für $J/\Delta\delta = 0.556$ lag bereits vor⁴². Die Werte für $J(H-C-^{117,119}Sn)$ waren wegen der Überlagerung der Linien mit anderen Teilen des Spektrums nicht messbar.

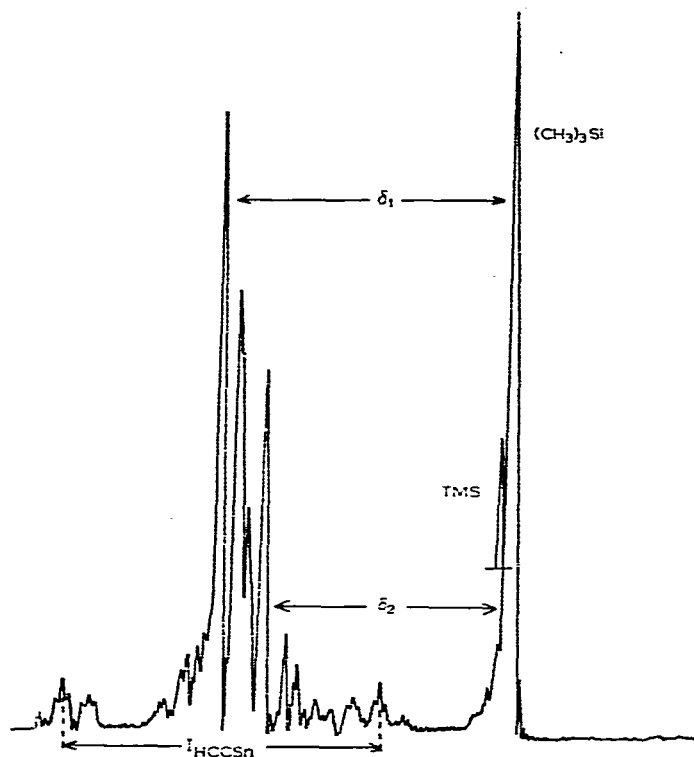


Fig. 2

Die erhaltenen Daten bestätigen auch hier die schon an den Methylverbindungen beobachteten Verschiebungen der Bindungsverhältnisse bei der Substitution von R in R_4Sn gegen R_3SiO . Die Änderungen sind hier sogar noch deutlicher ausgeprägt und entsprechen gut denen in analogen Äthylgermano- und -plumbosiloxanen^{23,16}.

Die NMR-signale von (VI) und (VII) zeigen schliesslich, dass die Abschirmung der Protonen der Silylreste von (I) über (IV) und (VI) nach (VII) wieder abnimmt. Daraus ist, wie bei den entsprechenden Ge-derivaten zu schliessen, dass die durch die zunehmende Substitution mit Sauerstoffatomen zunehmende Elektronegativität des Zinnatoms einer $d\pi p\pi$ -stabilisierung der Si-O-bindungen entgegenwirkt und deren π -bindungsanteile systematisch verringert^{23,41}.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Alkylstannosiloxane

Zur Beschreibung der präparativen Versuche genügt die in der vorstehenden Arbeit über Alkylgermanosiloxane gegebene allgemeine Vorschrift, wobei nur an Stelle der dort verwendeten Alkylhalogengermane die analogen Zinnerivate einzusetzen sind, wie das in der Tabelle 5 für jede einzelne Verbindung vorgesehen ist. Die Eigenschaften und Analysen der Alkylstannosiloxane sind schon in Tabelle 1 aufgeführt worden.

TABELLE 5

ANSÄTZE UND AUSBEUTEN DER DARSTELLUNGEN VON ALKYLSTANNOXILOXANEN

Nr.	Silanolat/Stannolat		Lösungsmittel [ml]	Alkylchlorstannar/silan		Lösungsmittel [ml]	Ausbeute	
	[g]	[Mol]		[g]	[Mol]		[g]	[% d.Th.]
(I)	LiOSi(CH ₃) ₃	(C ₂ H ₅) ₂ O	(CH ₃) ₂ SnCl	(C ₂ H ₅) ₂ O				
	1.03	0.01	15.0	2.13	0.01	15.0	2.11	78
	LiOSn(CH ₃) ₃	(C ₂ H ₅) ₂ O	(CH ₃) ₃ SiCl	(C ₂ H ₅) ₂ O				
(I)	1.15	0.0062	15.0	0.67	0.0062	10.0	1.37	87.7
	(CH ₃) ₃ SbOSi(CH ₃) ₃	(C ₂ H ₅) ₂ O	(CH ₃) ₃ SnCl	(C ₂ H ₅) ₂ O				
	1.6	0.0066	10.0	1.33	0.0066	10.0	1.45	85.3
(II)	NaOSi(CH ₃) ₃	(C ₂ H ₅) ₂ O	(C ₂ H ₅) ₃ SnCl	(C ₂ H ₅) ₂ O				
(III)	4.12	0.036	50.0	8.8	0.036	25.0	8.65	80.5
	LiOSi(C ₂ H ₅) ₃	(C ₂ H ₅) ₂ O	(CH ₃) ₃ SnCl	(C ₂ H ₅) ₂ O				
(III)	2.76	0.02	20.0	4.0	0.02	30.0	4.74	80
	LiOSn(CH ₃) ₃	(C ₂ H ₅) ₂ O	(C ₂ H ₅) ₃ SiCl	(C ₂ H ₅) ₂ O				
(IV)	1.8	0.01	15.0	1.5	0.01	20.0	2.3	78
	NaOSi(CH ₃) ₃	(C ₂ H ₅) ₂ O	(CH ₃) ₂ SnCl ₂	(C ₂ H ₅) ₂ O				
(IV)	3.36	0.03	30.0	3.30	0.015	15.0	3.95	80.5
	LiOSn(CH ₃) ₃	(C ₂ H ₅) ₂ O	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	(C ₂ H ₅) ₂ O				
(V)	3.36	0.018	50.0	1.16	0.009	30.0	3.22	86
(VI)	LiOSi(CH ₃) ₃	(C ₂ H ₅) ₂ O	CH ₃ SnCl ₃	(C ₂ H ₅) ₂ O				
	8.0	0.083	50.0	6.6	0.028	50.0	7.75	69

Spektren

Zur Aufnahme der IR-spektren wurden die Verbindungen als Flüssigkeiten bei Raumtemperatur oder [bei (IV), (VI), (VII)] bei 60° unter Feuchtigkeitsausschluss zwischen NaCl-platten und in einem Perkin-Elmer-infracord-gerät vermessen. Die NMR-spektren wurden mit einem Varian-A-60-spektrometer (60 MHz) in 5–10 %igen Lösungen in reinem und wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gegen Tetramethylsilan als internem Standard vermessen. Es gelten die üblichen Fehlergrenzen.

Verschiedenes

Analysen des durch Pyrolyse aus (IV) erhaltenen [(CH₃)₂SnO]_n. (Gef.: C, 14.40; H, 3.73. C₂H₅OSn ber.: C, 14.57; H, 3.64 %.)

Molegewichtbestimmungen (kryosk. in Benzol): (I) gef.: 244, ber.: 252.99; (II) gef.: 306; ber.: 295.08.

DANK

Dem Institutsvorstand, Herrn Professor Dr. MAX SCHMIDT, sind wir für die großzügige Förderung dieser Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet. Gleichfalls danken wir

dem NMR-Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München unter Prof. Dr. E. O. FISCHER und Doz. Dr. H. P. FRITZ für die Erlaubnis zur Ausführung eines Teils unserer Messungen am dortigen Gerät. Herrn Dipl. Chem. C. KREITER, München, danken wir für die Programmierung der Computerberechnungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von Alkalitrialkylsilanolaten mit Alkylhalogenstannanen konnten die einfachsten Glieder der Reihen der Hexaalkylstannosiloxane und Oktaalkylstannodisiloxane, sowie der verzweigt-kettigen Dekamethylstannotrisiloxane in reiner Form und in guten Ausbeuten erhalten werden. Oktaalkyldistannosiloxane entstehen umgekehrt aus Alkalitrialkylstannolaten und Alkyldichlorsilanen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen werden beschrieben und diskutiert, ihre IR- und NMR-spektren zugeordnet und ausgewertet.

SUMMARY

The basic members of the analogous series of hexaalkylstannosiloxanes and octaalkylstannodisiloxanes, as well as of the branched decaalkylstannotrisiloxanes are readily prepared from alkali trialkylsilanates and alkylhalostannanes in high yields. Similarly octaalkyldistannosiloxanes are obtained from alkali trialkylstannolates and dialkyldihalosilanes. The physical and chemical properties of the new compounds are reported, their IR and NMR spectra are recorded, assigned and discussed.

LITERATUR

- 1 F. G. A. STONE UND W. A. G. GRAHAM, *Inorganic Polymers*, Academic Press, New York, 1962.
- 2 M. F. LAPPERT UND G. J. LEIGH, *Developments in Inorganic Polymer Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1962.
- 3 Intern. Symp. *Inorganic Polymers*, Nottingham 1961; *Chem. Soc. (London), Spec. Publ.*, 15 (1961).
- 4 K. A. ANDRIANOV, T. N. GANINA UND E. A. KHRUSTALEVA, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk.*, (1956) 768.
- 5 F. A. HENGLEIN, R. LANG UND L. SCHMACK, *Maßromol. Chem.*, 22 (1957) 103.
- 6 E. D. HORNBAKER UND F. CONRAD, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 1858.
- 7 R. L. MERKER UND M. J. SCOTT, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 975.
- 8 S. M. ATLAS UND H. F. MARK, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 249.
- 9 R. OKAWARA, D. G. WHITE, K. FUJITANI UND H. SATO, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1342.
- 10 R. OKAWARA, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 683.
- 11 R. OKAWARA, *Proc. Chem. Soc.*, (1961) 383.
- 12 R. OKAWARA UND K. SUGITA, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1963) 4480.
- 13 W. S. TATLOCK UND E. G. ROCHOW, *J. Org. Chem.*, 17 (1952) 1555.
- 14 S. PAPETTI UND H. W. POST, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 526.
- 15 V. GUTSMANN UND A. MELLER, *Monatsh. Chem.*, 91 (1960) 519.
- 16 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2963.
- 17 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1138, (Nr. 1), bis H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 589, (Nr. 10).
- 18 H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 137.
- 19 H. SCHMIDBAUR UND H. HUSSEK, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 575.
- 20 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 655.
- 21 K. A. ANDRIANOV UND A. A. ZHDANOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk.*, (1958) 779.
- 22 H. KRIEGSMANN, H. HOFFMANN UND S. PISCHTSCHAN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 315 (1962) 283.
- 23 H. SCHMIDBAUR UND H. HUSSEK, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 235, 257.
- 24 B. R. MCGARVEY UND G. SLOMP, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1586.
- 25 P. T. NARASIMHAN UND M. T. ROGERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5883.

- 26 P. T. NARASIMHAN UND M. T. ROGERS, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1049.
27 J. R. HOLMES UND H. D. KAESZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3903.
28 M. P. BROWN UND D. E. WEBSTER, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 698.
29 G. P. VAN DER KELEN, *Nature* 193 (1962) 1069.
30 G. KLOSE, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 8 (1961) 220; 9 (1962) 262; *Z. Naturforsch.*, 16a (1961) 5.
31 M. KARPLUS UND D. M. GRANT, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, 45 (1959) 1269.
32 N. MULLER UND D. E. PRITCHARD, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 768, 1471; 36 (1962) 359.
33 J. N. SHOOLERY, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1427.
34 C. JUAN UND H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 2198.
35 H. S. GUTOWSKY UND C. JUAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 307.
36 A. L. ALLRED UND E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 269.
37 J. E. DRAKE UND W. L. JOLLY, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 1033.
38 L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1948, S. 64.
39 P. L. CORIO, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 363.
40 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1069.
41 H. SCHMIDBAUR, unveröffentlicht und *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.
42 P. T. NARASIMHAN UND M. T. ROGERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1959) 34.

J. Organometal. Chem., 1 (1964) 244-256